

SÉRIE A N° 202

N° D'ORDRE :

226

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Eugène IONICA

Ingénieur-Chimiste diplômé de l'École Polytechnique de Zurich

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ACIDES STILBÈNES-
ORTHO-DISULFONIQUES PARA SUBSTITUÉES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

13 MAI 1930
Soutenues le ~~Avril~~ 1930 devant la Commission d'examen.

M. AUGER.....	<i>Président.</i>
M. GUICHARD.....	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS.	

IMPRIMERIE HOUTAIN

6 et 7, rue de la Barre, CORBEIL (Seine-et-Oise)

1930



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A N° 202

N° D'ORDRE :

226

THÈSES

PRÉSENTÉES



A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Eugène IONICA

Ingenieur-Chimiste diplômé de l'École Polytechnique de Zurich

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ACIDES STILBÈNES-
ORTHO-DISULFONIQUES PARA SUBSTITUÉES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Avril 1930 devant la Commission d'examen.

M. AUGER.....	<i>Président.</i>
M. GUICHARD.....	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS.	

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyens honoraires... P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires... { A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HEROUARD.

Professeurs..... { Emile PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
E. COURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT..... Minéralogie.
P. PAINLEVE..... Mécanique analyt. et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND..... Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN..... Chimie minérale.
Emile BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCHIS..... Aviation.
Jean PERRIN..... Chimie physique.
Rémy PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et théorie des transf.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY..... Physique.
Charles PEREZ..... Zoologie.
Léon BERTRAND..... Géolog. structurale et géolog. appliquée.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..... Botanique.
Paul MONTEL..... Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
G. JULIA..... Mathématiques générales.
A. MAILHE..... Étude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géol. dynamique.
Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN..... Théories physiques.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
E. ESCLANGON..... Astronomie.

E. PÉCHARD..... Chimie (Ens. P.C.N.)
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. GUILLET..... Physique.
G. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM..... Botanique.
A. MICHEL-LEVY..... Pétrographie.
A. DEREIMS..... Géologie.
A. DENJOY..... Calcul diff. et intég.
H. BENARD..... Physique (P.C.N.).
E. DARMOIS..... Physique.
G. BRUHAT..... Physique.
H. MOUTON..... Chimie physique.
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
A. DUFOUR..... Physique (P.C.N.).
F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY..... Zoologie.
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND..... Botanique (P.C.N.).
A. DEBIERNE..... Radioactivité.
M. FRÉCHET..... Calcul des probabilités et phys. math.

Secrétaire..... A. PACAUD.

A mon Maître
Monsieur ANDRÉ WAHL
Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers

Hommage de profonde gratitude.

A MES CHERS PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
-------------------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Série dissymétrique (colorants azoïques).

CHAPITRE I : Remplacement du groupe aminé (p') dans l'acide Nitro-amino-stilbène-disulfonique.	15
CHAPITRE II : Réduction du groupe nitré (p) en milieux neutre, acide et alcalin	41
CHAPITRE III : Colorants azoïques.. . . .	61

DEUXIÈME PARTIE

Série symétrique (Colorants du Triphénylméthane).

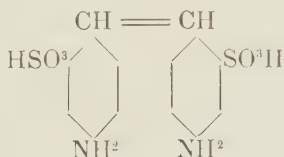
CHAPITRE I : Remplacement des deux groupes aminés (p et p') dans l'acide diamino-stilbène disulfonique	65
CHAPITRE II : Rupture de la double liaison.	83
CHAPITRE III : Condensation des benzaldéhydes substi- tuées avec la diméthyle-aniline	99
CONCLUSIONS	109

INTRODUCTION

Tandis que l'ortho-nitrotoluène oppose à l'action des alcalis caustiques une très grande résistance, son isomère para subit dans ces conditions une transformation profonde. Celle-ci est due à une oxydation intramoléculaire du groupe méthyle par l'oxygène du groupe nitré situé en para. On a même mis à profit ce fait pour éliminer dans le dérivé ortho les faibles quantités de paranitrotoluène qui peuvent s'y trouver. Cette curieuse réaction a été étendue à un grand nombre de dérivés du para-nitrotoluène (1).

Parmi ceux-ci, le plus intéressant, par suite des applications industrielles auxquelles il a donné naissance, est l'acide p. nitrotoluène orthosulfonique. Dès 1883, Walter (2) avait observé que l'action de la soude caustique aqueuse et chaude, fournit une matière colorante orangé qui possède la remarquable propriété de teindre le coton directement en jaune plus ou moins orangé rouge suivant les conditions de sa préparation. Ce colorant fut fabriqué et vendu sous les noms de Curcumine S, Jaune Soleil, Jaune Direct, Jaune Stilbène.

L'étude du mécanisme de cette réaction fut étudié d'abord par Bender (3). Il fit l'observation importante que la réduction, en milieu alcalin donne un acide aminosulfonique insoluble, *l'acide diaminostilbène disulfonique*.

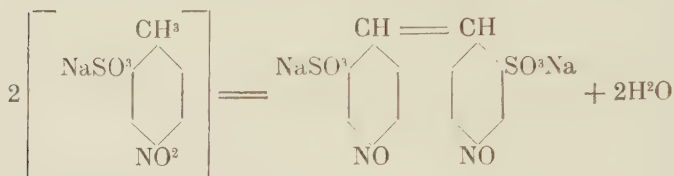


(1) GREEN, *Journ. Chem. Soc.*, t. LXXXV, p. 1424; GREEN et CRESLAND, *ibid.*, t. LXXXIX, p. 1610.

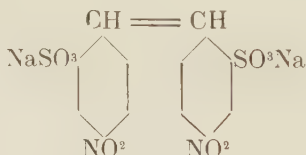
(2) WALTER, *Bull. Soc. Ind. Mulhouse* (1887) p. 99.

(3) BENDER, *Ber.* t. XXVIII, p. 422 (1895).

Plus tard Fischer et Hepp donnèrent de l'action de la soude sur l'acide para-nitrotoluène sulfonique une explication, suivant laquelle la matière colorante posséderait la constitution d'un dérivé dinitrosé formé d'après l'équation :



Enfin, on trouva dans la suite que la nuance jaune orangé de ce Jaune Direct vire à l'orangé rouge sous l'influence des réducteurs alcalins et, au contraire vers le jaune verdâtre sous l'influence des oxydants. Les premiers de ces colorants sont connus sous le nom d'Orangés Mikado et les seconds ont été appelés Jaunes Mikado. Fischer et Hepp ont admis que la constitution de ces derniers est celle du *dinitrostilbène disulfonate de sodium*.



Ces formules de constitution furent acceptées et restèrent classiques pendant fort longtemps. Mais en 1897, Green et Wahl (1) découvrirent que si on ajoute un oxydant en même temps que l'on traite l'acide paranitrotoluène sulfonique par la soude, la réaction devient très différente. On n'observe plus la formation de colorant lequel fait place à un composé jaune clair et bien cristallisé ou bien à un composé blanc et dense, suivant la quantité d'oxydant employé, et suivant les conditions de l'alcalinité du milieu.

(1) GREEN-WAHL, *Ber.* t. XXX, p. 3097 (1897); t. XXXI, p. 1078, (1893).

L'analyse et les propriétés du sel jaune firent connaître qu'il s'agissait du véritable *dinitrostilbene disulfonate de sodium* tandis que le sel blanc constituait le *dinitrodibenzyle disulfonate de sodium*.

Par une curieuse coïncidence cette même réaction fit l'objet de recherches indépendantes de la Société Geigy de Bâle (1) et de la Société Levinstein de Manchester (2). Les chimistes de Geigy, Ries et Simon n'isolèrent que le dérivé du dibenzyle, ceux de Levinstein que le dinitrostilbène disulfonate de sodium.

Ces composés sont devenus des produits intermédiaires importants et l'acide diaminostilbène disulfonique est universellement fabriqué au départ de l'acide dinitrostilbène disulfonique ainsi obtenu.

En 1903, M. Wahl (3), obtint l'acide nitroaminostilbène disulfonique en soumettant le dérivé dinitré à la réduction partielle au moyen du sulfure de sodium. Contrairement à l'acide diaminé qui fournit des colorants azoïques qui ont une grande affinité pour le coton, ceux de l'acide nitroaminé n'en présentent aucune; ils teignent la laine à la manière des colorants acides. De plus l'acide nitroamino-stilbène disulfonique lui-même montre une affinité prononcée pour la laine qu'il teint en orangé; l'acide dinitré teint au contraire la laine en jaune verdâtre assez pâle.

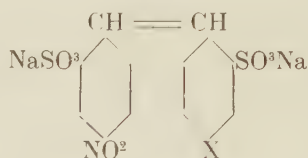
Devant la grande différence exercée sur le pouvoir tinctorial par la substitution d'un NH_2 par le groupe NO_2 , il nous a paru intéressant de rechercher l'influence qui résulterait de la substitution d'autres groupements. On ne connaît encore que fort mal la répercussion que produit l'introduction d'éléments ou de groupements atomiques sur la nuance des matières colorantes.

(1) RIS-SIMON, *Ber.* t. XXXI, p. 354 (1899).

(2) LEVINSTEIN, *Ltd Frdl.*

(3) A. WAHL, *Bull.* t. 29, p. 345 (1903).

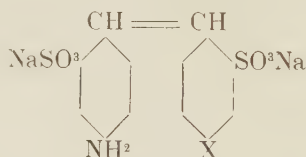
Nous avons donc préparé tout d'abord les dérivés que l'on peut représenter par la formule générale :



dans laquelle X représente des éléments tels que Cl, Br, I (CN) ou des groupements comme OH, OCH^3 , OCOCH^3 , NH (COOH), NH (COCH^3), etc...

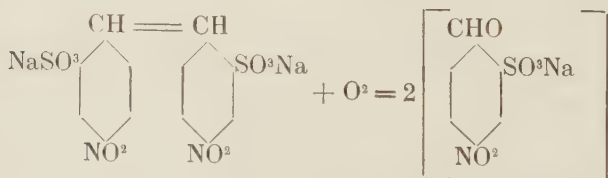
Ces composés, dont aucun n'était connu, ont été examinés au point de vue de leur affinité pour la laine et de la nuance qu'ils fournissent.

On a ensuite soumis ces produits à la réduction, ce qui a donné les dérivés de formule générale :



également inconnus. A l'aide de ces amines, on a préparé les colorants azoïques par diazotation et copulation sur β -naphтол et sur sel R, et on a comparé les nuances sur laine.

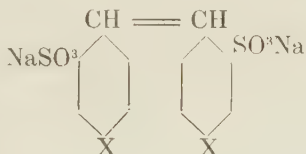
D'autre part, l'acide dinitrostilbène disulfonique, fixe deux atomes d'oxygène sur la double liaison et est transformé quantitativement en paranitrobenzaldehyde ortho sulfonique suivant l'équation :



L'oxydant le plus convenable est le permanganate de

potassium et cette réaction est générale pour tous les dérivés du stilbène ; les dérivés du dibenzyle, par contre sont inattaqués par le permanganate.

Dans le but de préparer les diverses aldéhydes substituées nous avons oxydé les dérivés symétriquement substitués de l'acide diaminostilbène disulfonique. Ceux-ci dont la formule générale est :

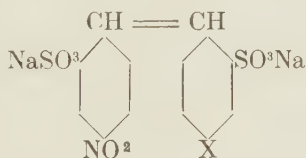


n'étaient pas bien connus ; certains sont simplement mentionnés dans les brevets. Ils ont été préparés, analysés et caractérisés.

Enfin les aldéhydes ainsi obtenues ont été également caractérisées et de plus elles furent condensées avec la diméthylaniline afin de déterminer la modification qu'apportent les diverses substitutions, à la nuance du colorant du triphénylméthane ainsi obtenu.

Ce travail est donc divisé en trois parties.

Dans le premier chapitre de la première partie, se trouve décrite la préparation des dérivés dissymétriques contenant dans un des noyaux, le groupe nitré et dans l'autre des éléments ou groupements divers :



Ces composés soumis à la réduction ont été transformés en dérivés dissymétriques renfermant le groupe aminé à la place du groupe nitré dans les composés précédents. Ces diverses amines sont décrites dans le chapitre 2.

L'examen des propriétés tinctoriales des colorants azoïques obtenus par copulation des diazoïques sur le β -naphтол et le sel R fait l'objet du 3^e chapitre.

La deuxième partie est relative à la préparation des composés symétriquement substitués, en para, de l'acide stilbène 0.0' disulfonique, ce qui constitue le premier chapitre. L'oxydation de ces produits et la caractérisation des aldéhydes ainsi obtenues a fourni la matière du second chapitre.

La condensation de ces aldéhydes avec la diméthylaniline et la transformation du leuco dérivé en colorant du triphénylméthane, a permis d'observer la modification de la nuance avec la variation des substitutions.

Enfin quelques conclusions terminent ce travail.

Ces recherches ont été exécutées au laboratoire de Chimie Tinctoriale du Conservatoire National des Arts et Métiers, sous la direction éclairée de M. le Professeur A. Wahl, qui a bien voulu nous guider de ses conseils et de sa grande expérience, aussi est-ce pour nous un devoir et un plaisir de lui exprimer ici, nos plus sincères remerciements et notre profonde gratitude.

Nous remercions également M. J. Rolland, docteur ès-sciences, Préparateur au Conservatoire National des Arts et Métiers, pour l'aide précieux qu'il nous a prêté.

PREMIÈRE PARTIE

SÉRIE DISSYMMÉTRIQUE DE L'ACIDE NITRO-AMINOSTILBÈNE-DISULFONIQUE

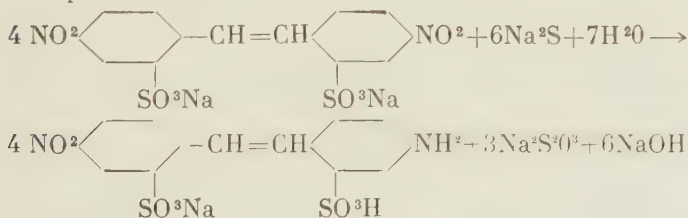
CHAPITRE PREMIER

Remplacement du groupe aminé (p') dans l'acide nitro-aminostilbène-disulfonique par un atome de chlore, brome, cyanogène, iode, oxy, métoxy, oxyacétyle et hydrogène. Introduction des groupes formyle, acétyle et benzoyle.

I. En 1903, M. WAHL, en réduisant partiellement l'acide dinitrostilbène-disulfonique par le sulfure de sodium, obtenait l'acide nitro-aminostilbène-disulfonique ⁽¹⁾, réaction analogue à celle de Stracosch, qui prépara le nitro-aminostilbène à partir du dinitrostilbène ⁽²⁾. Cet acide nitroaminostilbène-disulfonique devait nous servir de matière première.

La réaction peut s'écrire :

Préparation :



Environ 600 gr. de dinitrostilbène-disulfonate de soude, en cristaux jaunes brillants, renfermant deux molécules d'eau,

⁽¹⁾ A. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 345 (1903). *Richter's Lexicon*, t. III, p. 2863.

⁽²⁾ J. STRACOSCH, *Ber.*, t. VI, p. 328 (1873).

furent cristallisés une fois dans l'eau bouillante, et séchés à 140°. 500 gr. de cette poudre jaune, à saveur amère, furent dissous à l'ébullition dans 5000 cm³ d'eau, et la solution jaune, refroidie à 35°, c'est-à-dire jusqu'au commencement de la cristallisation. A ce moment on ajoute goutte à goutte, en agitant dans un ballon, 350 gr. de sulfure de sodium crist. dissous dans 1800 cm³ d'eau. Peu à peu la solution vire au rouge sang et tout se redissout. Au bout d'une heure et demie, la réduction est terminée. On filtre les impuretés et on laisse reposer pendant une heure. Ensuite on fait couler dans la liqueur agitée 500 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. La solution vire au jaune et le sel acide nitroaminostilbène-disulfonique se précipite. Onessore cette masse jaune cristalline et on la redissout dans environ 60 gr. de carbonate de soude et 2000 cm³ d'eau. On précipite à nouveau (après essorage) par 150 gr. d'acide chlorhydrique concentré. Onessore, lave, puis on sèche à 140°. On obtient ainsi environ 400 gr. de sel acide de sodium de l'acide nitroaminostilbène-disulfonique. Pour l'analyse, on le purifie en en dissolvant quelques grammes dans l'eau bouillante acidifiée à l'acide acétique et en laissant cristalliser par refroidissement. Le produit se présente en petites aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide. La solution devient rouge par addition de lessive de soude ou d'un sel alcalin. Le produit décolore une solution étendue de permanganate et est diazotable. Il teint la laine et la soie en jaune orangé très intense. Son dérivé diazoïque est orangé, soluble dans les alcalis, insoluble dans les acides.

Analyses du produit séché à 130°

- I. 0,4150 gr. de substance ont donné 0,6080 gr. de CO²
et 0,1055 gr. de H²O.
- II. 0,6294 gr. de substance ont dégagé 35,8 cm³ d'azote,
mesurés à 20° sous Ho=747,5 mm.
- III. 0,3705 gr. de substance ont donné 0,4120 gr. de
Na²SO⁴.

IV. 0,4690 gr. de substance ont donné 0,0760 gr. de Na^2SO^4 .

D'où trouvé :

C = 39,95 %, H = 2,84 %, N = 6,51 %, S = 15,27 %, Na = 5,25 %

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{Na}$

C = 39,79 %, H = 2,63 %, N = 6,61 %, S = 15,19 %, Na = 5,45 %

V. 1,2668 gr. ont consommé 29,5 cm^3 de HNO^2 solution N/5. Théorie : 30,0 cm^3 de HNO^2 solution N/5.

Le **p-Nitro-p'-aminostilbène-o.o'-disulfonate de sodium**, c'est-à-dire le sel neutre de sodium, fut également préparé en dissolvant 4,23 gr. de sel acide dans 50 cm^3 d'eau, contenant 0,55 gr. de CO^3Na^2 . On évapore à sec au bain-marie, on recristallise dans l'eau et on sèche à 130°. Produit rouge-orangé micro-cristallin, très soluble dans l'eau. Les solutions aqueuses sont rouges.

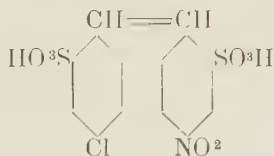
Analyses :

0,4153 gr. de substance desséchée ont donné 0,1336 gr. de Na^2SO^4 , soit Na = 10,42 %

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{Na}^2$ Na = 10,35 %.

L'acétate de plomb précipite un sel orangé cristallin et le sulfate de cuivre donne un précipité vert-orangé micro-cristallin.

2. Acide p-nitro-p'-chlorostilbène-o.o'-disulfonique.



En diazotant, en milieu chlorhydrique, l'acide nitro-aminé, et en décomposant son sel diazonium par le chlorure cuivreux, nous avons réussi à remplacer le groupe

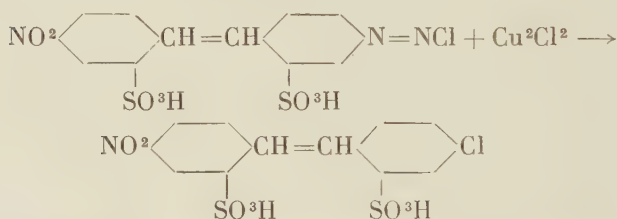
amino par un atome de chlore ⁽¹⁾ suivant la réaction de Sandmeyer. La diazotation fut effectuée, comme dans le cas des benzidines, après reprécipitation du composé aminé, par suite de son insolubilité dans l'acide étendu.

Préparation :

a) Diazotation : 43 gr. de nitroaminostilbène-disulfonate acide de sodium furent dissous à chaud dans 5,5 gr. de CO^3Na^2 et 300 cm^3 d'eau ; puis, en agitant la solution, on reprécipite par 100 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. On refroidit à 0° la bouillie cristalline et on diazote avec 36 cm^3 d'une solution à 20 % de nitrite de sodium, pendant 3-4 heures, et on laisse reposer une heure la suspension orangée.

Il faut qu'à la fin de la réaction la solution laisse une tache bleu-clair sur le papier iodo-amidoné.

b) Réaction de Sandmeyer :



On prépare une solution de chlorure cuivreux, de la manière suivante : on met en présence une solution de 12,5 gr. de CuSO^4 cristallisé, dans 30 cm^3 d'eau et 6 gr. de NaCl , et on laisse bouillir jusqu'à transformation.

On ajoute ensuite 6,5 gr. de tournure de cuivre et 50 gr. d'acide chlorhydrique concentré, et on chauffe jusqu'à complète décoloration. Décantée dans un vase à précipiter, la solution acide incolore, représentant une solution à 10 %

⁽¹⁾ SANDMEYER, *Ber.*, t. XVII, p. 1633, p. 2650 (1884). *Ber.*, t. XXIII, p. 1880 (1890); WEYL-CORNUBERT, *Méthodes de la chimie organique*, t. IV, p. 1369 (1920); ERDMANN, *Annalen*, t. 272, p. 144 (1892); HELLER-FISCHER, *Ber.*, t. XLIV, p. 250 (1911).

de Cu^2Cl^2 , est refroidie à 15° . Energiquement agitée, elle reçoit peu à peu la solution diazoïque du nitro-amino-stilbène-disulfonate. Quand le dégagement d'azote a cessé, la solution est portée doucement à l'ébullition. Ainsi tout se dissout et on obtient une solution jaune-orangé qu'on laisse refroidir et qu'on débarrasse ensuite du cuivre par précipitation par le sulfure de sodium (25 gr. de sel cristallisé dans 100 cm^3 d'eau). On filtre et on neutralise au carbonate de sodium. Par concentration au bain-marie, l'acide nitrochlorostilbène-disulfonique précipite ensuite, sous la forme de son sel disodique. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante et finalement on sèche à 130° pour en faire l'analyse. Le produit obtenu est une fine poudre cristalline de couleur jaune, qui se dissout à 20° , dans quatre parties d'eau environ.

A chaud la solubilité dans l'eau est très grande, et les solutions aqueuses présentent une coloration orangée.

Le chlorure de baryum, l'acétate de phénylhydrazine et l'acétate de plomb, donnent des précipités orangés, cristallins, assez solubles dans l'eau.

Par double décomposition avec le chlorure de potassium on obtient le *sel de potassium*, qui précipite en très beaux pointus cristaux orangés. Le sel de magnésie cristallise également très bien, en fines aiguilles jaune clair. Le sel disodique augmente énormément de volume par combustion. Purifié par plusieurs cristallisations, jusqu'à ce que la réaction positive au nitrate d'argent disparaisse (ions de chlore), le sel disodique fut analysé.

Il cristallise avec une molécule d'eau, car 0,8655 gr. de substance perdent à 130° : 0,0319 gr. d' H^2O , soit $\text{H}^2\text{O} = 3,68\%$, calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{80}\text{NClS}^2\text{Na}^2 + \text{H}^2\text{O}$; $\text{H}^2\text{O} = 3,74\%$.

Analyses du produit séché à 130° :

- I. 0,2853 gr. de substance ont donné 0,3786 gr. de CO^2 et 0,0456 gr. de H^2O .
- II. 0,8955 gr. ont dégagé 23,3 cm^3 d'azote, à 21° et sous $\text{Ho} = 751,5\text{ mm}$.

III. 0,5145 gr. ont donné 0,1583 gr. de AgCl.

IV. 0,3450 gr. ont donné 0,3505 gr. de BaSO⁴.

V. 0,3832 gr. ont donné 0,1171 gr. de Na²SO⁴.

D'où trouvé : C=36,19 %, H=1,79 %, N=2,98 %, Cl=7,61 %, S=13,95 %, Na=9,89 % ; calculé pour C¹⁴H⁸O⁸NCIS²Na².

C=36,23 %, H=1,74 %, N=3,02 %, Cl=7,65 %, S=13,81 %, Na=9,92 %

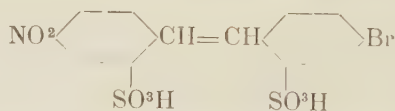
L'acide nitrochlorostilbène-disulfonique teint les fibres animales en nuance jaune clair.

Dans les solutions saturées du sel disodique, l'acide chlorhydrique concentré précipite à froid l'acide libre disulfonique, sous forme de cristaux triangulaires, jaune clair à l'état sec, excessivement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool méthylique. Le produit ne laisse aucun résidu à la combustion.

Analyses du produit séché à 130°

I. 0,4705 gr. de substance ont donné 0,1636 gr. de AgCl, d'où trouvé : Cl=8,60 %, calculé pour C¹⁴H¹⁰O⁸NCIS² ; Cl=8,45 %

3. Acide p-nitro-p'-bromo-stilbène-o.o'-disulfonique.



Le remplacement du groupe aminé par le brome a été fait également par la méthode de Sandmeyer ⁽¹⁾, en laissant couler la solution acide du sulfate de diazonium de l'acide nitroaminostilbène-disulfonique, dans une solution à 10 % du Cu²Br².

Mode opératoire :

On diazote comme précédemment 43 gr. d'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique, sel monosodique, dissous dans 275cm³ d'une solution à 2% de carbonate de soude, et

(¹) SANDMEYER, *Ber.*, t. XVII, p. 2652 (1884).

reprécipités par 25 gr. d'acide sulfurique (dilué 1 : 2) pendant 4 heures, avec 36 cm³ d'une solution à 20 % d'azotite de soude. D'autre part, on prépare une solution de bromure cuivreux, en mélangeant les deux solutions suivantes: I. 12,5 gr. CuSO⁴ cristallisé dans 30 cm³ d'eau, et II. 36 gr. de KBr dans 50 cm³ d'eau. Après transformation à l'ébullition, on ajoute dans la solution noire 20 grammes de cuivre en tournure et 6,5 gr. de H²SO⁴ concentré, dilué 1 : 1. On maintient une demi-heure à l'ébullition jusqu'à complète décoloration, et ensuite la liqueur incolore est décantée dans un vase à précipitation, où elle est refroidie à 20°. La suspension de diazoïque coule peu à peu dans la solution claire du bromure cuivreux, qui est fortement agitée, pendant trois quarts d'heure.

Au fur et à mesure que l'azote se dégage, le sel diazoïque orangé se dissout.

Finalement on porte lentement à l'ébullition la solution, qui est maintenant rouge-brun. Après refroidissement on précipite le cuivre par une solution concentrée, contenant environ 30 gr. de sulfure de sodium cristallisé. On essore et neutralise au carbonate de sodium; la solution rouge-orangé est évaporée au bain-marie jusqu'à saturation. On laisse refroidir, et une masse rouge d'aspect visqueux précipite. Si la précipitation est lente, si elle dure pendant un jour, par exemple, on obtient un produit granulé qu'on essore. Le corps rouge renferme encore plus ou moins de sulfates; les eaux-mères sont presque décolorées, c'est-à-dire qu'elles ne contiennent plus de produit organique.

Par extraction à l'alcool méthylique à 80 %, on élimine une grande partie de sulfate de soude et de potassium contenus dans le produit bromé. On répète cette extraction par l'alcool à 90 % et on obtient ainsi un produit presque pur, qu'on laisse précipiter pendant quelques jours de ses solutions aqueuses.

Le corps isolé est *le sel disodique de l'acide nitro-bromostilbène-disulfonique*, cristaux à peine visibles au microscope, orangés à l'état humide, jaunes à l'état sec.

Analyses : produit séché à 130° :

I. 0,4019 gr. de substance ont donné 0,1506 gr. de AgBr.

II. 0,3892 gr. de substance ont donné 0,1108 gr. de Na²SO⁴.

D'où trouvé : Br = 15,91 %, Na = 9,22 % ; calculé pour : C¹⁴H⁸O⁸NBrS²Na² ; Br = 15,73 % ; Na = 9,05 %

Le produit cristallise avec deux molécules d'eau :

1,5065 gr. de substance, ont perdu par dessiccation à 130° : 0,0995 gr. de H²O.

Trouvé : 6,60 % H²O, calculé pour : C¹⁴H⁸O⁸NBrS²Na² + 2H²O ; H²O = 6,62 %.

Par évaporation on obtient toujours, ainsi, le sel disodique, même si la solution est faiblement acide. Quand elle est très acide, c'est l'*acide libre* qui précipite quelquefois le sel monosodique.

La purification du sel disodique par extraction à l'alcool est une opération très difficile et longue, car les traces de sulfate de sodium ont dans l'alcool à 80 % la même solubilité que le sel organique. Il faut extraire plusieurs fois par des alcools toujours plus concentrés, jusqu'à 95 % CH³OH

Pour l'analyse le sel qui convient le mieux est le *sel de magnésium*, de l'acide nitro-bromo-stilbène-disulfonique. Il fut préparé par double décomposition avec sulfate de magnésium. On opère à chaud avec des solutions saturées, et on laisse cristalliser. On obtient ainsi de magnifiques cristaux orangés, très légers, peu solubles dans l'eau froide. Après cinq cristallisations, toute trace de sulfate de soude disparaît, ce qu'on reconnaît par la réaction négative au chlorure de baryum.

Eau de cristallisation :

1,4025 gr. de substance cristallisée, séchée à l'air et sur acide sulfurique concentré, perdent à 130° : 0,3245 gr. de H²O. Soit, trouvé : H²O = 22,84 % ;

Calculé pour C¹⁴H⁸O⁸NBrS²Mg + 8H²O : H²O = 22,85 %.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,3215 gr. de substance ont donné 0,4060 gr. CO^2
et 0,0492 gr. H^2O .

II. 0,8654 gr. ont dégagé 21,8 cm^3 d'azote à 18° et sous
Ho : 758,5 mm.

III. 0,4358 gr. de substance ont donné 0,1676 gr. AgBr ⁽¹⁾.

IV. 0,4595 gr. ont donné 0,1142 gr. de Mg SO^4 .

D'où trouvé : C=34,44 %, N=1,72 %, N=2,95 %, Br=16,37 %, Mg=5,02 % ;

calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^3\text{O}^3\text{NBrS}^2\text{Mg}$:

C=34,53 %, N=1,66, N=2,88 %, Br=16,43 %, Mg=5,00 %.

Le chlorure de zinc donne également un sel peu soluble à froid.

Le sel de potassium mais précipite assez mal d'une solution aqueuse saturée : c'est une poudre rouge microcristalline renfermant 1 H^2O .

0,8680 gr. de produit pur, perdent à 130° : 0,0790 gr. de H^2O .

D'où trouvé : H^2O : 9,11 % ;

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^8\text{NBrS}^2\text{K}^2+3\text{H}^2\text{O}$, H^2O = 9,09 %.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,4755 gr. de substance donnent 0,1642 gr. de AgBr.

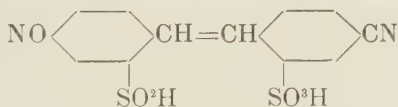
II. 0,3545 gr. de substance donnent 0,1149 gr. de K^2SO^4

D'où trouvé : Br=14,70 %, K = 14,55 %

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^8\text{NS}^2\text{K}^2$; Br = 14,79 %, K = 14,47 %.

L'acide nitro-bromo-stilbène-disulfonique teint la laine et la soie en nuance jaune-clair, légèrement orangé.

4. Acide p-nitro-p'-cyano-stilbène-o.o'-disulfonique :



Toujours à l'aide de la réaction de Sandmeyer, nous avons introduit, à la place du groupe aminé, le groupe

(¹) Dosage du brome, d'après BAUBIGNY-CHAVANNES, *C. R.* 136 (1198), 1903); HANS MEYER, *Analyse des composés organiques*, t. I, p. 267 (1924).

cyané (1). La réactivité du cyanure cuivreux envers le diazoïque étant moins grande que dans les cas précédents, il a fallu prendre un excès de cyanure cuivreux, et commencer la réaction à 60°. D'une manière générale, nous avons trouvé que la réactivité du sel de diazonium envers les halogènes cuivreux décroît dans le sens Cl.Br.Cy, et que pour avoir un remplacement complet, sans formation de dérivés hydroxylés, il faut employer un excès de 30 % de Cu^2Cy^2 et il faut travailler à chaud.

Pendant le dégagement de l'azote, on ajoute du KCy pour redissoudre le Cu^2Cy^2 précipité, et lui permettre ainsi de mieux réagir sur le sel diazoïque. On observera toutefois que pendant toute la durée de la décomposition, la solution reste acide, pour éviter la formation des antidiazotates.

Préparation :

43 gr. d'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique sont dissous dans 275 cm^3 d'une solution à 2 % de CO^3Na^2 . On reprécipite par 25 gr. d'acide sulfurique concentré (dilué 1 : 2) et on diazote à 0° pendant 3 heures, avec 36 cm^3 d'une solution à 20 % d'azotite de soude. La suspension orangée, qui mesure environ 350 cm^3 , coule lentement dans une solution chaude de cyanure cuivreux, préparée comme suit :

On verse peu à peu une solution de 35 gr. de cyanure de potassium dans 120 cm^3 d'eau, dans la solution bouillante de 32,5 gr. SO^4Cu cristallisé dans 80 cm^3 d'eau. Le cyanure cuivreux précipite, puis se redissout dans un excès de cyanure de potassium, et on a à la fois une solution orangée jaune de $\text{K}(\text{CuCy}^2)$, qui à 60° reçoit la suspension du sel diazoïque. On agite énergiquement, une partie de cyanure cuivreux précipite au moment du contact des deux solutions, à cause de la dilution par l'eau; on redissout par addition de cyanure de potassium. La solution est peu à peu portée jusqu'à l'ébullition; puis on laisse refroidir et

(1) SANDMEYER, *Ber.*, t. XVII, p. 2653 (1884), t. XVIII, p. 1493 (1885).

précipite par un courant d'hydrogène sulfuré, le cuivre se trouvant dans la solution acide.

On essore le sulfure cuivrique et on neutralise par le carbonate de sodium, car, pour éviter une saponification du groupe cyané, il est préférable d'évaporer une solution neutre. On concentre la solution rouge au bain-marie, et on laisse précipiter pendant la nuit. Une masse rouge d'aspect visqueux se dépose, et les eaux-mères restent décolorées et ne contiennent plus que du sulfate de sodium.

Le produit rouge est essoré, puis extrait à l'alcool méthylique à 60 °. On évapore à sec, et recommence l'extraction avec du CH^3OH à 80 °. Ensuite on le dissout dans de l'alcool à 90 % et on laisse précipiter à basse température.

On obtient ainsi le sel disodique de l'acide nitro-cyano-stilbène-disulfonique à l'état pur. Pour l'analyse, il fut dissout dans l'eau, et laissé cristalliser pendant quelques jours, après avoir ajouté 30 % d'alcool.

Le sel disodique est un produit brun-clair, rosé, très soluble dans l'eau; les solutions aqueuses sont orangées. Il est peu soluble dans l'alcool méthylique à 90 %. Cristallise difficilement, et renferme 1 molécule de H^2O .

Eau de cristallisation : 0,9515 gr. de substance desséchée sur acide sulfurique concentré, perdent à 130° : 0,1004 gr. d'eau. Soit $\text{H}^2\text{O} = 10,55 \%$

Calculé pour : $\text{C}^{15}\text{H}^8\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{Na}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$, $\text{H}^2\text{O} = 10,63 \%$.

Analyses du produit sec à 130° :

I. 0,4527 gr. de substance ont donné : 0,4674 gr. de BaSO^4

II. 0,3901 gr. ont donné 0,1238 gr. de Na^2SO^4 .

D'où trouvé : $\text{Na} = 10,27 \%$, $\text{S} = 14,18 \%$:

Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^8\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{Na}^2$: $\text{Na} = 10,13 \%$ $\text{S} = 14,12 \%$

Le sel de potassium de l'acide nitro-cyano-stilbène-disulfonique cristallise en longues aiguilles pointues.

Sel de magnésium. — Par double décomposition avec le sulfate de magnésie, le sel disodique donne le sel de magnésium : produit cristallin, brun-clair; peu soluble dans l'eau

froide, convient mieux pour l'analyse. Il fut purifié par quatre cristallisations dans l'eau bouillante.

Eau de cristallisation :

0,6462 gr. perdent à 130° : 0,0706 gr. de H²O. Soit :

H²O = 10,92 %

Calculé pour C¹⁵H⁸O⁸N²S²Mg + 3H²O : H²O = 10,89 %.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,3852 gr. de substance ont donné 0,5887 gr. de CO² et 0,0658 gr. de H²O.

II. 0,3978 gr. ont dégagé 21,8 cm³ d'azote, mesurés à 17° sous Ho = 762,2 mm.

III. 0,4113 gr. ont donné 0,1153 gr. de Mg SO⁴.

D'où trouvé : C = 41,68 %, H = 1,91 %, N = 6,45 %, Mg = 5,66 %

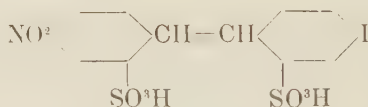
Calculé pour : C¹⁵H⁸O⁸N²S²Mg :

C = 41,62 %, H = 1,87 %, N = 6,48 %, Mg = 5,62 %

Nous avons essayé de doser le groupe nitrile par ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique concentré, saturation à la lessive de soude et récupération de l'ammoniaque, provenant de la saponification du groupe cyané dans une solution H²SO⁴ N/10 (1). Mais nous n'avons retrouvé par titrage qu'environ 85 % du groupe cyané, cela vient probablement de ce que la saponification complète du nitrile est plus difficile.

L'acide nitro-cyano-stilbène-disulfonique teint les fibres animales en jaune orangé.

5. Acide p-nitro-p'-iodo-stilbène-o-o'-disulfonique.



Pour remplacer le groupe aminé par un atome d'iode,

(1) H. MEYER, *Analyse des composés organiques*, t. 2, p. 1016; RABAUT, *Bull.* (3), t. XXI, p. 1075 (1899); GUILLEMARD, *A. Ch.*, (8), t. XIV, p. 333 (1908).

nous avons employé la méthode de GATTERMANN ⁽¹⁾, en introduisant dans la suspension diazoïque du cuivre fraîchement précipité et de l'iodure de potassium en excès.

Préparation :

On diazote 43 gr. de nitro-amino-stilbène-disulfonate monosodique, en milieu d'acide sulfurique, par 36 cm³ de nitrite de sodium à 20 %, exactement comme dans le cas précédent. On ajoute ensuite en agitant énergiquement 14 grammes de cuivre en pâte fraîchement préparée par précipitation d'une solution saturée de sulfate de cuivre, par du zinc en poudre fine et lavage à l'acide chlorhydrique et à l'eau : et tout de suite après on y verse une solution à 20 % renfermant 40 gr. d'iodure de potasse. On agite jusqu'à complet dégagement de l'azote.

Peu à peu on élève la température de la solution, jusqu'à l'ébullition. On essore et on précipite la petite quantité de cuivre passé en solution, par le sulfure de sodium. On filtre et neutralise au carbonate de soude, puis on concentre au bain-marie, jusqu'à ce que le volume atteigne 200 cm³. A ce moment, la solution rouge-sang étant saturée, abandonne le sel disodique de l'acide nitro-iodo-stilbène-disulfonique : on recristallise dans un mélange eau-alcool (1 : 1), plusieurs fois.

On obtient ainsi un produit rouge foncé, qui au microscope apparaît sous la forme de petits prismes orangés, dont la solubilité dans l'eau froide est moindre que celle des autres dérivés halogénés.

Eau de cristallisation :

0,9645 gr. perdent à 130° : 0,0858 gr. d'eau ; soit : H²O 8,90 %.

Calculé pour C¹⁴H⁸O⁸NIS²Na²+3H²O, H²O = 8,87 %

Analyses (produit séché à 130°) :

I. 0,3998 gr. de substance ont donné 0,4424 gr. de CO² et 0,0539 gr. de H²O.

⁽¹⁾ GATTERMANN, *Ber.*, t. XXIII, p. 1228 (1890).

II. 0,6251 gr. ont dégagé 13,5 cm³ d'azote, mesurés à 18° sous Ho=748,2 mm.

III. 0,4003 gr. ont donné 0,1701 gr. AgI.

IV. 0,3707 gr. ont donné 0,0957 gr. de Na²SO⁴.

D'où trouvé : C=30,18 %, H=1,51 %, N=2,49 %, I=22,97 %, Na=8,36 %.

Calculé pour : C¹⁴H⁸O⁸NIS²Na² : C=30,26 %, H=1,45 %.

N=2,52 %, I=22,86 %, Na=8,29 %.

Autres sels :

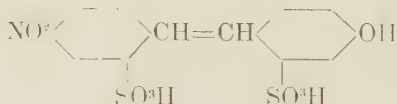
Le chlorure de potassium donne un précipité jaune orangé, constitué par de petits prismes solubles à chaud.

Le sulfate de manganèse en donne un précipité rouge orangé, micro-cristallin, très soluble dans l'eau.

Le sel de magnésium est rouge-orangé, micro-cristallin, très soluble.

L'acide nitro-iodo-stilbène-disulfonique teint la laine et la soie en orangé très intense, moins foncé que l'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique, mais plus intense que tous les autres dérivés nitrés décrits dans ce chapitre.

6. Acide p-nitro-p'-oxy-stilbène-o-o'-disulfonique.



Substitution par le groupe hydroxyle. C'est en chauffant jusqu'à l'ébullition la solution acide du sel de diazonium, que nous avons obtenu le dérivé hydroxylé, c'est-à-dire par la méthode de GRIES ⁽¹⁾ dont se servirent ELBS et HORMANN pour la préparation du dioxystilbène ⁽²⁾. Le dégagement de l'azote est facilité par l'addition d'une petite quantité de sulfate de cuivre ⁽³⁾.

⁽¹⁾ GRIES, *Annalen*, t. 137, p. 67 (1866); MULLER-HAUSSEER, *Cor.*, t. 114, p. 549; HANTSCH, *Ber.*, t. XXXIII, p. 2536 (1900).

⁽²⁾ ELBS-HORMANN, *Journ. Pr. Ch.* (2), t. XXXIX, p. 498 (1887).

⁽³⁾ FRIEDLANDER, t. VIII, p. 128, *D. R. P.* 167,211, Usines du Rhône.

La suspension acide du sulfate de diazonium, obtenue par la diazotation de 43 gr. d'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique, est agitée et portée lentement jusqu'à l'ébullition, après y avoir ajouté 20 cm³ d'une solution à 10 % de sulfate de cuivre. Une heure après, la suspension orangée a disparu, on obtient une solution claire rouge-brun, et la réaction est terminée quand, sur papier filtre, une goutte de β -Naphtol ne copule plus avec une goutte de la solution de décomposition. On enlève le cuivre par précipitation au sulfure de sodium, et la solution filtrée est concentrée à 200 cm³, après neutralisation au carbonate de soude. Un abondant précipité brun se forme par refroidissement : c'est le sel disodique de l'acide nitro-oxy-stilbène-disulfonique, produit volumineux, qu'on essore et purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

A l'état sec c'est une poudre cristalline jaune-brun ; 100 parties d'eau dissolvent, à 20° environ, 30 parties de sel sodique. A chaud la solubilité dans l'eau est très grande. Soluble également dans un mélange eau-alcool. Il possède une saveur amère. Brûle en augmentant énormément de volume et prenant des formes bizarres comme le « serpent Pharaon ».

Les sulfates de potassium de magnésium et l'acétate de plomb donnent des sels très solubles. L'acétate de phénylhydrazine donne un précipité brun.

Les solutions aqueuses saturées sont brun-rouge ; étendues, elles sont jaunes ; saturées de lessive de soude, elles deviennent rouge sang.

Eau de cristallisation :

0,8695 gr. de substance ont perdu à 130° : 0,1215 gr. de H²O, soit H²O=13,98 %.

Calculé pour : C¹⁴H⁹O⁹NS²Na²+4H²O, H²O=13,91 %.

Analyses : Produit sec à 130°.

I. 0,2958 gr. de substance ont donné 0,4099 gr. de CO² et 0,0582 gr. de H²O.

II. 0,8257 gr. ont dégagé 22,3 cm³ d'azote, mesurés à 19°, sous Ho=742,5 mm.

III. 0,2734 gr. ont donné 0,2890 gr. de BaSO⁴.

IV. 0,3782 gr. ont donné 0,1197 gr. de Na²SO⁴.

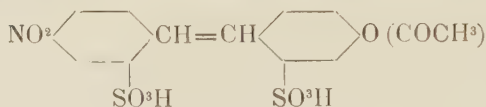
D'où trouvé : C=37,79 %, H=2,20 %, N=3,08 %, S=14,52 %, Na=10,25 %.

Calculé pour : C¹⁴H⁹O⁹NS²Na² : C=37,73 %, H=2,04 %, N=3,14 %, S=14,41 Na=10,33 %.

Teintures sur laine et soie : jaunes, très belles.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE NITRO-OXY-STILBÈNE-DISULFONIQUE

A. Acide p-nitro-p'-oxyacétyl-stilbène-o.o'-disulfonique.



Nous avons réussi l'acétylation du groupe OH en solution aqueuse, d'après la méthode de HOUBEN (1).

4,5 gr. de nitro-oxy-stilbène-disulfonate de sodium sont dissous dans le minimum d'eau, et à 40° traités par 2 cm³ d'anhydride acétique. On agite énergiquement et on laisse cristalliser. La couleur de la solution vire au jaune-orangé.

On obtient ainsi par cristallisation un produit jaune-orangé qui est le sel disodique du dérivé acétylé du nitro-oxy-stilbène-disulfonate. Séché à 130°, il fut analysé.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,1988 gr. de substance donnent 0,2866 gr. de CO² et 0,0419 gr. de H²O.

II. 0,3521 gr. donnent 0,1035 gr. de Na²SO⁴.

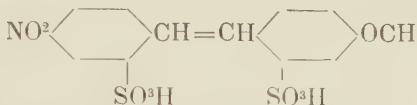
D'où trouvé : C=39,32 %, H=2,36 %, Na=9,51 %.

Calculé pour C¹⁶H¹¹O¹⁰NS²Na² : C=39,40 %, H=2,28 %, Na=9,44 %

(1) HOUBEN, *Ber.*, t. XLII, p. 3191 et p. 4489 (1909).

C'est un produit cristallin, rouge-orangé, très soluble dans l'eau, mais un peu moins que le nitro-oxy-stilbène-disulfonique. Le groupe acétyle a été identifié par saponification, acidification au H^3PO^4 et distillation de l'acide acétique formé.

B. L'acide p-nitro-p'-méthoxy-stilbène-o.o'-disulfonique.



En soumettant le nitro-oxy-stilbène-disulfonate de sodium en solution sodique, à l'action du sulfate de méthyle, d'après la méthode d'ULLMANN ⁽¹⁾ on peut méthyler le groupe hydroxyle. Cette réaction est loin d'être quantitative, et par des cristallisations répétées c'est avec une grande difficulté que nous avons obtenu une petite quantité de produit correspondant au sel disodique de l'acide nitro-méthoxy-stilbène-disulfonique, produit jaune cristallin, un peu moins soluble dans l'eau que le composé hydroxylé.

Les solutions sont brunes, donnent un sel de magnésium qui est moins soluble et qui cristallise en fines aiguilles, jaunes, brillantes, longues, à côté de petits prismes. Ce sont peut-être deux modifications dimorphes, comme celles observées par PFEIFFER, dans le cas du nitro-méthoxy-stilbène ⁽²⁾.

Mode opératoire :

On agite dans un ballon 23 gr. de nitro-stilbène-disulfonate de sodium dissous dans 60 cm³ d'eau, avec 20 cm³ de lessive de soude à 40° Bé et 12,7 gr. de sulfate de méthyle, fraîchement distillé. On agite et maintient une heure au

⁽¹⁾ ULLMANN, *Ber.*, t. XXXIII, p. 2476 (1900). *Annalen*, t. 327, p. 114 (1902).

⁽²⁾ PFEIFFER, *Ber.*, t. XLVIII, p. 1775 (1915).

bain-marie, jusqu'à disparition de la couche du sulfate de méthyle, puis on monte à 100°, laisse refroidir, neutralise et évapore. Le produit jaune qui précipite fut recristallisé plusieurs fois dans l'eau.

Eau de cristallisation :

0,7510 gr. de substance perdent à 130° : 0,0422 gr. de H²O, soit H²O=5,62 %.

Calculé pour C¹⁵H¹¹O⁹NS²Na+1.1/2 H²O, H²O=5,58 %.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,4005 gr. de substance ont donné 0,5724 gr. de CO² et 0,0852 gr. de H²O.

II. 0,8102 gr. ont dégagé 21,3 cm³ d'azote, mesurés à 19° sous Ho= 755,0 mm.

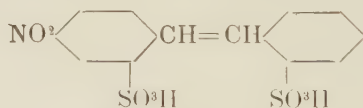
III. 0,3828 gr. ont donné 0,1200 gr. de Na²SO⁴

D'où trouvé : C =38,98 %, H=2,38 %, N=3,05 %, Na =10,15 %.

Calculé pour : C¹⁵H¹¹O⁹NS²Na² : C =39,20 %, N=2,41 %, N=3,05 %, Na=10,01 %.

L'acide nitro-méthoxyle-stilbène-disulfonique teint la laine et la soie en jaune, un peu moins brillant que celui du dérivé hydroxylé.

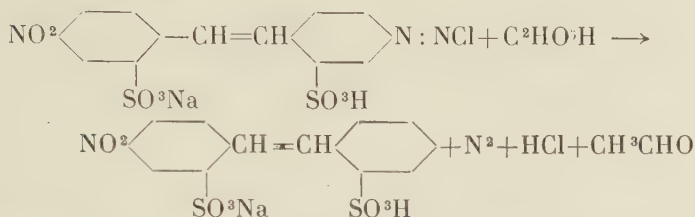
7. Acide p-nitro-stilbène-o.o'-disulfonique.



Le groupe aminé fut remplacé par un atome d'hydrogène, par la réaction de GRIES et E. FISCHER ⁽²⁾ qui consiste à faire bouillir le sel de diazonium, absolument sec, avec de l'alcool absolu, en présence d'une trace d'oxyde cui-

⁽²⁾ GRIES, *Annalen*, t. CXXXVII, p. 69 (1866); E. et O. FISCHER, *Ann.*, t. CXCV, p. 270 (1878); ULMANN-ENGI, *Ber.*, t. XXXVII, p. 2373 (1904).

vreux, jusqu'à complet dégagement de l'azote. L'alcool agit comme réducteur et passe à l'état d'aldéhyde acétique :



22 gr. de sel acide nitro-amino-stilbène-disulfonique furent transformés en leur dérivé diazoïque par le nitrite de sodium, et la suspension du diazonium fut essorée à froid ; puis le sel diazoïque fut suspendu dans l'alcool absolu et de nouveau essoré jusqu'à disparition de toute trace d'humidité. Le produit est bouilli avec l'alcool. L'azote et l'aldéhyde acétique se dégagent par évaporation et tout passe en solution, qui vire au brun foncé. On évapore à sec, dissout dans de l'eau, précipite le cuivre passé en solution et évapore de nouveau à sec. On recristallise dans un mélange d'alcool méthylique (3 parties) et d'eau (1 partie).

On obtient un corps brun, moins soluble dans l'eau que le dérivé hydroxylé.

Les solutions aqueuses sont brunes foncées. Les alcalis donnent des solutions rouges. Bien que ce produit ne paraisse pas très pur il fut analysé.

Eau de cristallisation :

0,9820 gr. de substance séchée à l'air, perdent à 130° 0,1157 gr. d'eau.

D'où trouvé : $\text{H}^2\text{O} = 11,78 \%$.

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^8\text{NS}^2\text{Na} + 3^2\text{HO}$, $\text{H}^2\text{O} = 11,72 \%$.

Analyses (produit desséché à 130°) :

I. 0,2089 gr. de substance ont donné 0,3149 gr. de CO^2 et 0,0487 gr. de H^2O .

II. 0,7512 gr. ont dégagé 22,8 cm^3 d'azote mesurés à 24° et sous $\text{Ho} = 739$ mm.

III. 0,4656 gr. ont donné 0,0822 gr. de Na^2SO^4 ,
D'où trouvé : C=41,11 %, H=2,61 %, N=3,39 %, Na=5,72 %
Calculé pour : $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^8\text{NS}^2\text{Na}$: C=41,25 %, H=2,48 %, N=3,44 %, Na=5,65 %

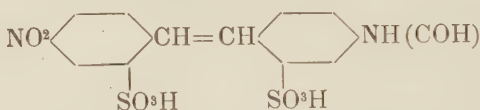
Teintures sur laine et soie jaune orangé, un peu moins instenses que celles du dérivé iodé.

Sels : Le sulfate de magnésium donne un sel cristallisé, en fines aiguilles peu solubles à froid.

Le sel de baryum cristallise également en aiguilles bronzées, jaunes, courtes et peu solubles.

FORMYLATION, ACETYLATION ET BENZOYLATION DE L'ACIDE NITRO-AMINO-STILBENE-DISULFONIQUE.

8. Acide p-nitro-formyl-p'-amino-stilbène-o.o'-disulfonique.



Pour la formylation du groupe aminé, divers essais ont été faits, avec de l'acide formique étendu et concentré ⁽¹⁾. Finalement nous avons réussi par le procédé suivant :

On neutralise 43 gr. de sel monosodique du nitro-amino-stilbène-disulfonique par 5,5 gr. de carbonate de soude, en solution aqueuse. Celle-ci est évaporée à sec le sel séché et pulvérisé trèsfinement. On introduit cette poudre rouge, absolument sèche, par petites portions, dans 200 gr. d'acide formique cristallisé 100 %, qui est chauffé à l'ébullition dans un ballon, et qui contient 16 gr. de formiate de soude, préalablement bien séché. On maintient au réfrigérant ascendant pendant 3 heures. Quand tout est passé en solution, on laisse refroidir la solution orangée, et on obtient un précipité volumineux orangé, cristallin, qu'on essore et

⁽¹⁾ HOFFMANN A. W., *Ber.*, 1865, p. 659; TOBIAS, *Ber.*, t. XV, p. 2443 (1882).

sèche dans le vide, sur la potasse caustique. Le produit est ensuite plusieurs fois cristallisé dans l'eau, et on obtient ainsi le sel de sodium neutre de l'acide nitro-formyle-amino-stilbène-disulfonique. Celui-ci est une poudre cristalline jaune, avec une nuance légère brun-orangé, très soluble dans l'eau, donnant des solutions jaunes, que les alcalis étendus rougissent à peine (il diffère ainsi du produit non formylé). Le dérivé formylé n'est plus diazotable. Les acides minéraux le précipitent au bout d'une demie heure ; par saponification, il régénère l'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique, qu'on reconnaît au fait qu'il est diazotable. Nous avons identifié le groupe formyle par saponification avec KOH + CH³OH, addition d'acide phosphorique et distillation.

Sels : Le sulfate de magnésium donne un sel orangé, en fines aiguilles, solubles à chaud.

Le chlorure de baryum donne également un sel orangé, peu soluble à froid.

Teintures sur les fibres animales : jaune orangé brillant, surtout sur laine.

Sel disodique. — Eau de cristallisation :

0,6545 gr. de substance ont perdu à 130° : 0,0478 gr. d'eau.

Trouvé : H²O=7,14 %.

Calculé pour C¹⁵H¹⁰O⁹N²S²Na²+2H²O : H²O=7,09 %

Analyses (produit sec à 130°) :

I. 0,2958 gr. de substance ont donné 0,4127 gr. de CO² et 0,0579 gr. de H²O.

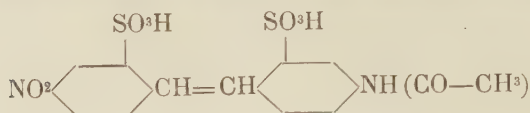
II. 0,4295 gr. ont dégagé 21,8 cm³ d'azote à 19° et sous Ho= 751 mm.

III. 0,4217 gr. ont donné 0,1260 gr. de Na²SO⁴

D'où trouvé : C=38,05 %, H=2,19 %, N=5,86 %, Na=9,68 %.

Calculé pour : C¹⁵H¹⁰O⁹N²S²Na² : C=38,12 %, H=2,14 %, N=5,93 %, Na=9,74 %

9. Acide p-nitro-acétyl-p'-amino-stilbène-o.o'-disulfonique.



Le produit fut obtenu par acétylation du sel disodique de l'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique, au moyen de l'anhydride acétique, en solution aqueuse : méthode étudiée par PINOW, HINSBERG, LUMIERE-BARBIER et HOUBEN, sur l'acide-H, l'acide amino-salicylique, l'acide antranilique, etc... ⁽¹⁾.

Les essais de préparation par acétylation partielle de l'acide diamino-stilbène-disulfonique, d'après le brevet allemand 129.000, n'ont pas réussi, car on obtient un mélange de produits mono et diacétylé, à côté du produit non acétylé.

Préparation :

43 gr. de sel monosodique de l'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique sont dissous dans 100 cm³ d'eau et 54 cm³ de carbonate de soude, solution à 10 %.

A 40°, en agitant énergiquement la solution rouge, on y verse d'un coup 10 cm³ d'anhydride acétique. La température monte un peu et la solution rouge devient orangée. Par refroidissement, on obtient le dérivé acétylé, qu'on cristallise deux fois dans l'eau. Le produit contenant de l'eau de cristallisation est jaune : séché à 130°, il devient orangé. Très soluble dans l'eau, il est cristallin, mais n'est plus diazotable. Les alcalis étendus ne rougissent pas ces solutions aqueuses.

Le groupe acétyle est saponifiable par les alcalis et les acides forts. Il fut identifié par la méthode de MAYER-HARTMANN (*Ber. t. 38, p. 3956 (1905)*).

⁽¹⁾ C. HINSBERG, *Ber.*, t. XXIII, p. 2962 (1890); PINNOW, *Ber.*, t. XXXIII, p. 417 (1900); GRANDMOUGIN, *Ber.*, t. XXXIX, p. 3930 (1906); HOUBEN, *Ber.*, t. XLII, p. 4489 (1909); NIETZKY, *Ber.*, t. XVII, p. 707 (1884); *Frdl.*, t. VI, p. 215 (1904); br. all. 129000; LUMIERE-BARBIER, *Bull. XXXIII*, p. 783 (1905); FIERZ, *Operat. Farbenchemie*, p. 146 (1924).

Le chlorure de baryum donne un sel jaune, en aiguilles courtes, groupées en rosettes, solubles à chaud.

Sel disodique. — Eau de cristallisation :

1,1820 gr. de substance cristallisée ont perdu à 130° 0,1188 gr. d'eau.

Trouvé : $H^2O=10,05\%$.

Calculé pour $C^{16}H^{12}O^9N^2S^2Na^2 + 3H^2O : H^2O=10,00\%$.

Analyses du produit séché à 130°.

I. 0,3384 gr. de substance ont donné 0,4893 gr. de CO^2 et 0,0771 gr. de H^2O .

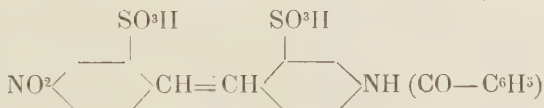
II. 0,5255 gr. ont dégagé 26,8 cm³ d'azote, mesurés à 17° sous $Ho=748,8$ mm.

III. 0,2821 gr. ont donné 0,0820 gr. de Na^2SO^4 .

D'où trouvé : C=39,43 %, H=2,55 %, N=5,91 %, Na 9,41 %.

Calculé pour $C^{16}H^{12}O^9N^2S^2Na^2 : C=39,49\%$, H=2,49 %, N=5,76 %, Na=9,46 %

10. Acide p-nitro-p'-benzoyl-amino-stilbène-o.o'-disulfonique.



Nous avons benzoylé le groupe aminé de l'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique par le chlorure de benzoyle en solution alcaline en nous servant de la méthode de SCHOT TEN et BAUMANN (¹).

Préparation. — On dissout 43 gr. de sel monosodique de l'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique dans 200 cm³ d'eau, et 5,5 gr. de carbonate de soude; on ajoute 30 cm³ de NaOH à 15 % et on chauffe la solution rouge saturée à 40°.

(¹) LOSSEN, *Annalen*, t. CCXVII, p. 16 (1883); SCHOTTEN, *Ber.*, t. XXIII, p. 3430 (1890); UDRANSZKY-BAUMANN, *Ber.*, t. XXI, p. 2744 (1888); HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*. Bd. II, S. 501 (1923)

La solution alcaline étant fortement agitée dans un ballon, on y verse d'un coup 17 gr. de chlorure de benzoyle fraîchement distillé. On agite énergiquement pendant 1 heure jusqu'à disparition de l'odeur désagréable, et puis on laisse reposer pour compléter la réaction et faciliter la précipitation du produit benzoylé. Le produit orangé volumineux est essoré, et on le cristallise deux fois dans l'eau bouillante. On obtient ainsi un corps orangé-jaune qui, séché à 130°, devient orangé-rouge et représente le sel monosodique de l'acidenitro-benzoyl-amino-stilbène-disulfonique. Il n'est plus diazotable. Les alcalis forts et les acides minéraux le saponifient rapidement. Le groupe benzoyle a été identifié par l'acide benzoïque formé par saponification, d'après la méthode de MAYER-HARTMANN.

Eau de cristallisation :

0,9893 gr. de substance perdent à 130° : 0,0162 gr. d'eau.
Trouvé : $H^2O=1,64\%$.

Calculé pour $C^{21}H^{15}O^9N^2S^2Na + 1/2 H^2O$; $H^2O=1,69\%$.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,4003 gr. de substance ont donné 0,7019 gr. de CO^2 et 0,1145 gr. de H^2O .

II. 0,7891 gr. ont dégagé 36,9 cm^3 d'azote, mesurés à 18° sous $H_o=744,2$ mm.

III. 0,4325 gr. ont donné 0,0589 gr. de $NaSO^4$.

D'où trouvé : $C=47,82\%$, $H=3,20\%$, $N=5,37\%$, $Na=4,41\%$.

Calculé pour $C^{21}H^{15}O^9N^2S^2Na$:

$C=47,88\%$, $H=2,90\%$, $N=5,32\%$, $Na=4,37\%$

Le sel monosodique est jaune très clair, peu soluble dans l'eau froide, soluble à chaud. Précipite sous forme volumineuse, cristalline, jaune-orangée.

Les alcalis étendus donnent le sel disodique, qui est orangé.

Le sulfate de manganèse donne un sel orangé, insoluble, cristallin.

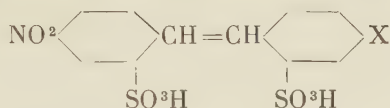
L'acide nitro-amino-benzoyle-stilbène-disulfonique teint la laine et la soie en jaune brillant, un peu plus intense que le dérivé acétylé.

PROPRIÉTÉS TINCTORIALES

Les composés ainsi obtenus furent essayés au point de vue de leurs propriétés tinctoriales. Il fut établi qu'ils ne possèdent aucune affinité pour les fibres végétales, ainsi qu'il avait été observé dans le cas de l'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique. Mais, comme ce dernier, ils ont montré tous une affinité plus ou moins marquée pour la laine et une affinité moindre pour la soie.

La teinture fut effectuée sur les filés de laine dans les conditions usuelles de la teinture avec les colorants acides,

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant, dans lequel les dérivés sont désignés par la formule générale :



Substance	Nuance sur laine
$\text{X}=\text{NO}^2$	Jaune très pâle.
$\text{X}=\text{NH}^2$	Orangé très intense.
$\text{X}=\text{Cl}$	Jaune.
$\text{X}=\text{Br}$	Jaune légèrement orangé.
$\text{X}=\text{I}$	Jaune plus orangé.
$\text{X}=\text{CN}$	Jaune plus orangé.
$\text{X}=\text{H}$	Jaune faiblement orangé.
$\text{X}=\text{OH}$	Jaune vif et intense.
$\text{X}=\text{OCH}$	Jaune vif et intense.
$\text{X}=\text{NH} \text{ (H CO)}$	Jaune légèrement orangé.
$\text{X}=\text{NH} \text{ (CH}^3\text{CO)}$	Jaune verdâtre vif.
$\text{X}=\text{NH} \text{ (COC}^6\text{H}^5\text{)}$	Jaune verdâtre vif.

Il résulte de ce tableau les conclusions suivantes :

1° L'acide dinitro-stilbène-disulfonique lui-même présente une affinité pour la laine, qu'il teint en jaune pâle ; les bains de couleur jaune clair sont épuisés.

2° Le produit dont l'intensité de coloration est la plus grande est l'acide nitroamino-stilbène-disulfonique; l'influence du groupement auxochrome aminé est extrêmement intense. La laine est teinte en orangé très intense.

3° Dans les dérivés halogénés, la nuance, qui est jaune pour le dérivé nitrochloré, vire de plus en plus vers l'orangé quand on remplace Cl par Br et par I. Ceci montre le rôle d'auxochrome qu'exercent ces halogènes, et que d'autres exemples ont déjà fait connaître. C'est ainsi que dans la fluorescéine le chlore ne développe pas de propriétés tinctoriales, tandis que celles-ci apparaissent avec l'introduction du brome (tétrabromofluorescéine ou *Eosine*) et de l'iode (*Erythrosine*).

4° L'acide nitro-oxy- et méthoxy-stilbène-disulfonique teignent la laine en jaune, et la méthylation de l'auxochrome ne diminue pas l'affinité. On aurait pu croire que la neutralisation de l'OH par méthylation pourrait affaiblir les propriétés tinctoriales; mais l'éthylation des fonctions phénoliques du *Jaune Brillant* pour donner la *Chrysophénine* n'a pas d'action ni sur l'affinité, ni sur la nuance de la matière colorante.

5° Quand on acyle la fonction NH^2 de l'acide nitroaminé, les produits obtenus conservent une grande affinité pour la laine, qu'ils teignent en jaune verdâtre très vif. Seul le dérivé formylé teint en jaune orangé assez terne, probablement parce qu'il subit une faible hydrolyse dans le bain de teinture.

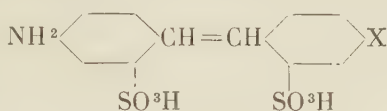
Les teintures ainsi obtenues sur laine sont vives et présentent une bonne solidité à la lumière; mais le pouvoir tinctorial est assez faible par comparaison avec les colorants commerciaux, comme la *tartrazine*, par exemple.

DEUXIÈME CHAPITRE

LA RÉDUCTION DU GROUPE NITRE (p)

Généralités.

Pour étudier l'influence des substitutions sur la nuance de colorants azoïques, il a fallu réduire le groupe nitré afin de préparer les composés de formule générale :



C'est ainsi que nous avons soumis les corps nitrés obtenus, à la réduction, en milieu alcalin, neutre et acide.

La réduction en milieu neutre et acide, transformant le groupe nitré en groupe aminé, nous conduisit à une série de corps aminés, diazotables, qui furent ensuite copulés aux naphthols, pour obtenir des colorants azoïques.

En milieu alcalin, par contre, la réduction n'est que partielle: des corps rouges se forment, qui sont par eux-mêmes des colorants et que nous avons pu isoler dans un seul cas. C'est un corps azoïque formé par la condensation de deux molécules d'acide nitro-oxy-stilbène-disulfonique, sous l'action du réducteur.

A. Réduction du groupe nitré en groupe aminé.

Tandis que le dérivé chloré se laisse réduire en milieu neutre par le zinc et le chlorure d'ammonium, aussi facilement que l'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique, pour donner un acide amino-chloro-stilbène-disulfonique incolore, tous les autres dérivés nitrés montrent une grande résistance à être transformés en dérivés aminés stables.

Les solutions orangées de leurs sels disodiques, traitées à l'ébullition par le zinc en poudre, en présence d'une petite quantité de chlorure d'ammonium, sont au bout d'une heure complètement décolorées. Si, après avoir enlevé le zinc entré en solution par un courant de H^2S on essore ces liqueurs à l'abri de la lumière et de l'air, et si on les titre à l'acide azoteux, on trouve que la réduction du groupe nitré en aminé a été complète. Mais si on concentre ces solutions légèrement jaunes, même à l'abri de l'air, elles deviennent brun-orangé, et si, pour les isoler, on les verse dans un acide concentré, elles s'oxydent davantage.

Pensant que la réduction n'était pas définitive, nous avons prolongé la réduction à chaud, pendant plusieurs heures, mais le résultat a été le même.

La méthode de réduction de GRANDMOUGIN ⁽¹⁾ à l'hydrosulfite de soude fut également essayée. Par ce procédé, les solutions orangées sont décolorées, même à froid, et définitivement réduites : mais l'isolement des produits est ici une opération compliquée et très difficile. Considérant ces difficultés, nous avons procédé à la réduction des dérivés nitrés par les méthodes suivantes :

I. L'acide nitro-chloro-stilbène-disulfonique fut réduit en milieu neutre par le zinc en poudre et 5 % de chlorure d'ammonium.

II. Les acides nitro-bromo, nitro-cyano, nitro-oxy, nitro-iodo et nitro-stilbène-disulfoniques furent d'abord réduits en milieu neutre, comme le dérivé chloré, mais leurs solutions furent ensuite acidifiées légèrement par HCl dilué, et ainsi la réduction fut complète jusqu'à décoloration permanente d'une tache sur papier filtre.

III. Les dérivés formylé, acétylé et benzoylé furent réduits, d'abord en milieu neutre comme les précédents, ensuite par l'acide acétique et le zinc, car les acides minéraux saponifient ces éthers.

Dans les deux derniers cas, II et III, le zinc en solution

(¹) GRANDMOUGIN, *Journ. pr. ch.*, t. LXXVI, p. 135 (1907).

fut précipité par un courant de H^2S en milieu légèrement acétique, et les liqueurs filtrées furent concentrées dans le vide. Dans certains cas les dérivés aminés ont été isolés sous la forme de leurs sels de zinc. Les rendements sont assez mauvais, la matière organique étant en partie détruite par l'ébullition prolongée en milieu acide, mais nécessaire.

La méthode à l'hydrosulfite fut également appliquée pour la réduction des acides nitro-bromo, nitro-oxy et nitro-acétyl-amino-stilbène-disulfonique :



On ajoute à froid le réducteur en poudre, et la réduction se passe en milieu légèrement alcalin ($NaHCO^3$). C'est à grande peine, qu'après avoir acidifié la liqueur réduite, et chassé SO^2 par de l'hydrogène, nous avons éliminé le chlorure de sodium formé, et isolé un produit presque pur, légèrement réoxydé.

Le dérivé acétylé s'est saponifié par addition d'acide chlorhydrique.

Il faut éviter un excès d'hydrosulfite et, après réduction, on ajoute la quantité nécessaire, seulement, de HCl très dilué et froid, pour décomposer le bisulfite, qui forme avec les produits de réduction des solutions visqueuses.

En solution, on obtient des produits qui avec l'azotite donnent le chiffre théorique, mais qui à l'état sec sont jaune-brun, car une décoloration complète n'est pas possible sans la destruction de la molécule, et aussi parce que la plupart ne cristallisent pas, mais donnent par évaporation des masses visqueuses partiellement réoxydées.

Observation. — La réduction par l'étain en grenaille, en milieu acide chlorhydrique, n'offre point d'avantages sur celle par le zinc en poudre.

B. Réduction du groupe nitro en groupe azoïque.

Lorsqu'on effectue la réduction en milieu, par le zinc ou d'autres réducteurs on obtient des solutions orangées foncées.

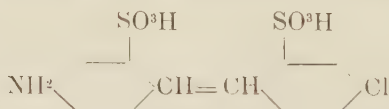
Celles-ci renferment sans doute des dérivés de réduction moins avancée tels que des composés azoxyques ou azoïques formés par la réunion de deux molécules du produit primitif. C'est à une réaction tout à fait analogue qu'on attribue la production des matières colorantes : Jaunes et orangés Stilbène qui se préparent en traitant l'acide dinitrostilbène-disulfonique par les réducteurs alcalins.

Nous avons effectué également la réduction du groupe nitré en milieu alcalin en vue d'obtenir des produits azoïques, et pour cela nous essayâmes la réduction par :

1. La liqueur de CLASSEN (NaSH) ⁽¹⁾ ;
2. Par le zinc en poudre et l'ammoniaque ou la soude caustique ⁽²⁾.

Les acides : nitro-chloro, nitro-bromo et nitro-oxy-stilbène-disulfoniques, seulement, pouvaient subir une opération à chaud en milieu alcalin, comme ne présentant pas de groupes saponifiables. Nous avons réussi, par la seconde méthode, dans le cas du nitro-oxy-stilbène-disulfonate, à isoler un produit rouge, qui fut analysé, et qui présente les caractères d'un corps azoïque.

1. Acide p-amino-p'-chloro-stilbène-o.o'-disulfonique.



Les premiers essais de réduction sur l'acide nitro-chloro-stilbène-disulfonique ont été faits avec l'étain en grenaille et l'acide chlorhydrique concentré. La réduction est complète au bout d'une demi-heure; mais on obtient un sel double d'étain, absolument insoluble, maissoluble dans les

⁽¹⁾ WEYL-CORNUBERT, *Méthodes de la Chimie organique*, t. II, p. 262 et p. 289; BRAND, *Journ. prakt. Ch.*, t. LXXIV, p. 465 (1906).

⁽²⁾ MIXTER, *Journ. Am. Soc.*, 5. I. (1883); FISCHER-HEPP, *Ber.*, XXVI, p. 2231 (1893); HINSBERG, *Ber.*, XXVIII, p. 2947 (1895), *Diefenbach. D. R. P.*, 197.714 (1908).

alcalis Il faut éliminer l'étain passé en solution, et comme ces solutions n'abandonnent pas le produit réduit en cristaux, l'isolement est difficile et le rendement mauvais. Une manière d'opérer beaucoup plus simple consiste à traiter à 100° la solution aqueuse du nitro-chloro-stilbène-disulfonate de soude, en présence du chlorure d'ammonium, par le zinc en poudre, pendant deux heures. On essore et on verse la liqueur décolorée dans l'acide chlorhydrique concentré froid.

Préparation. — 10 gr. de nitro-chloro-stilbène-disulfonate de soude et 1 gr. de NH_4Cl furent dissous dans 60 cm^3 d'eau, et la solution chauffée à l'ébullition. A ce moment, on ajoute avec précaution, à cause de la réaction violente, 15 gr. de zinc en poudre, par petites portions. La couleur vire un instant au rouge foncé (corps azoïque). Puis, peu à peu, la solution se décolore. On continue de chauffer pendant deux heures au réfrigérant ascendant, en suivant sur papier filtre la décoloration de la tache. La réaction est finie quand la tache reste décolorée, même à sec. A ce moment, on essore après refroidissement.

La liqueur légèrement orangée, contenant le sel disodique de l'acide amino-chloré, en solution saturée, bien refroidie, est ensuite versée dans 30 cm^3 de HCl concentré et bien agité. Il se forme un abondant précipité jaune clair, incolore au début : c'est probablement l'acide disulfonique libre, qui devient légèrement jaune quand une partie d' HCl a été neutralisée. On laisse reposer dans un Erlenmeyer, bien bouché, à l'abri de l'air et de la lumière.

Si après réduction on essore le zinc à chaud, ou si pendant la réaction la solution était un peu acide, il résulte qu'un peu de zinc passe en solution, et lorsque la liqueur est versée dans l'acide chlorhydrique, et le produit essoré, ce produit contiendra une partie de sel disulfonique de zinc, qui est blanc, cristallin, très peu soluble et très sensible à la lumière. Ainsi, nous avons isolé un produit contenant 3,5 % de zinc, sous forme de sel organique.

On essore le lendemain dans une atmosphère d'acide

carbonique; dans l'obscurité, on redissout le produit dans le minimum d'eau bouillante, et on essore de nouveau, car une toute petite quantité reste insoluble.

Par refroidissement, la solution jaune abandonne de magnifiques cristaux orangé clair. On laisse reposer, puis on essore et sèche dans le vide, au bain-marie.

Par perte d'eau de cristallisation, l'amino-chloro subit une énorme augmentation de volume, et se transforme en une poudre jaune clair, légère. Après avoir constaté l'absence de chlore ionique par la réaction au AgNO_3 , il fut analysé. L'analyse indiqua qu'il s'agit *du sel monosodique*.

Eau de cristallisation :

0,8545 gr. de substance ont perdu à 130° : 0,0995 gr. d'eau.

Trouvé : 11,64 % H_2O .

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{O}^6\text{NClS}^2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$: $\text{H}_2\text{O} = 11,59$ %.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,2598 gr. de substance ont donné 0,3879 gr. de CO^2 et 0,0641 gr. de H_2O .

II. 0,6955 gr. ont dégagé 19,9 cm^3 d'azote mesurés à 15° sous $\text{Ho} = 745,5\text{mm}$.

III. 0,4512 gr. ont donné 0,1578 gr. de AgCl .

IV. 0,3215 gr. ont donné 0,0558 gr. de Na^2SO^4 .

D'où trouvé : $\text{C} = 40,72$ %, $\text{H} = 2,76$ %, $\text{N} = 3,33$ %, $\text{Cl} = 8,65$ %, $\text{Na} = 5,62$ %.

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{O}^6\text{NClS}^2\text{Na}$: $\text{C} = 40,81$ %, $\text{H} = 2,69$ %, $\text{N} = 3,40$ %, $\text{Cl} = 8,61$ %, $\text{Na} = 5,59$ %.

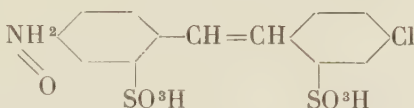
V. Dosage du groupe animé : 0,9541 gr. ont consommé 22,7 cm^3 solution HNO^2 $\text{N}/5$, Théorie : 23,2 cm^3 , sol. HNO^2 $\text{N}/5$.

Propriétés. — Le sel monosodique est un produit jaune, très clair, léger, volumineux, formé de fines aiguilles, très soluble dans l'eau et diazotable. De même que le produit incolore contenant 3,5 % de Zn , il est phototrope, comme l'acide diamino-stilbène-disulfonique-diacétylé. Sous l'influence de la lumière il se colore en rose-brun. Le phénomène

observé en 1911 fut étudié par STOBBE et MALLISON (1) qui l'expliquent par plusieurs hypothèses : on suppose que c'est une « catalyse de l'oxygène », ou bien un processus d'oxydation-réduction, réaction photochimique d'équilibre, favorisée par la présence de l'oxygène et de l'humidité.

Ou encore, il se pourrait qu'il s'agisse de produits foncés d'oxydation : corps azoïques :

—CH—CH— ou peut-être



Equilibre phototropique $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$.

A : modification incolore; B : modification colorée. Intensité de lumière (rayons ultra-violets) et quantité d'air (O^2) en croissance, déplacent l'équilibre vers B.

Sels. — Le nitrate d'argent donne un sel jaune colloïdal, insoluble.

Le sulfate de magnésium donne par double décomposition un sel qui cristallise en magnifiques aiguilles longues, légèrement jaunes et qui furent analysées.

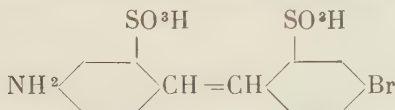
Analyse du produit séché à 130° :

0,3215 gr. de substance ont donné 0,0899 gr. de MgSO^4 .

D'où trouvé : $\text{Mg}=5,65 \%$.

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^6\text{NClS}^2\text{Mg}$: $\text{Mg}=5,59 \%$.

2. Acide p-amino-p'-bromo-stilbène-o.o'-disulfonique



La réduction du nitro-bromo-stilbène-disulfonate de soude fut effectuée d'abord en milieu neutre par le zinc

(1) STOBBE-MALLISON, *Ber.*, t. XLVI, p. 1226 (1913); *Ann.*, Vol. 359, p. 1.

et le chlorure d'ammonium ; ensuite elle fut complétée par addition d'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à décoloration permanente.

Mode opératoire. — 10 gr. de nitro-bromo-stilbène-disulfonate de soude et 1 gr. de chlorure d'ammonium sont dissous dans 50 cm³ d'eau, et dans cette solution rouge, portée à l'ébullition, on ajoute peu à peu 15 gr. de zinc en poudre. Au bout d'une demi-heure, la couleur de la solution vire du rouge intense au jaune orangé. On ajoute alors 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 %. La solution se clarifie et le zinc se conglobe, ce qui facilite l'essorage. Après une heure d'ébullition au réfrigérant ascendant, on essore le zinc, dès qu'une tache sur papier filtre ne présente plus d'auréole rouge, étant séchée à l'air. La liqueur jaune est ensuite additionnée de 5 cm³ d'une solution à 20 % d'acétate de soude, de 5 cm³ d'une solution à 20 % d'acétate d'ammoniaque et de 5 cm³ d'acide acétique à 50 %. On fait passer à 60° un courant de H²S et on essore le sulfure de zinc. Finalement, on évapore dans le vide sur de la potasse caustique, et une masse jaune qui brunit à l'air et à la lumière précipite bientôt. Le produit est micro-cristallin et renferme de l'eau de cristallisation. On le purifie par quelques cristallisations dans l'eau, et on sèche dans le vide le produit qui prend un aspect visqueux, dur et transparent.

Ainsi, on obtient *le sel disodique* de l'acide aminobromo-stilbène-disulfonique, qui est un produit jaune-brun, cristallin, très soluble dans l'eau, où il précipite avec de l'eau de cristallisation.

Eau de cristallisation : 0,7525 gr. perdent à 130° 0,0994 gr. d'eau.

Trouvé : H²O=13,21 %.

Calculé pour C¹⁴H¹⁰O⁶NBrS²Na²+4H²O : H²O=13,09 %.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,4002 gr. de substance ont donné 0,5146 gr. de CO²
et 0,0783 gr. de H²O.

II. 0,3981 gr. ont donné 0,4579 gr. de AgBr.

III. 0,3500 gr. ont donné 0,1058 gr. de Na^2SO^4 .

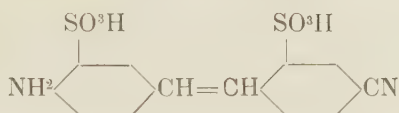
D'où trouvé : C=35,07 %, H=2,19 %, Br =16,88 %, Na=9,79 %
Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^6\text{NBrS}^2\text{Na}^2$: C =35,14 %, H=2,11 %,
Br =16,72 %, Na=9,62 %.

Dosage du groupe aminé :

0,6221 gr. de substance ont consommé 12,8 cm^3 d'une solution $\text{HNO}^2 \text{N}/5$. Théorie : 13,0 cm^3 .

Appliquant pour la préparation de l'amino-bromo-stilbène-disulfonique exactement la même méthode que dans le cas du dérivé chloré, nous avons obtenu un produit jaune-brun, ne titrant que 80 % du groupe aminé, peu soluble dans l'eau. Probablement que, ainsi faite, la réduction n'est pas complète.

3. Acide p-amino-p'-cyano-stilbène-o.o'-disulfonique.



La méthode employée dans le cas du dérivé chloré ne mène ici qu'à un mélange de produits partiellement réduits : corps brun-rougeâtre, amorphe, titrant 40 % du HNO^2 théorique. Nous avons donc procédé comme pour le dérivé bromé, en dissolvant 15 gr. de nitro-cyano-stilbène-disulfonate de soude, avec 2 grammes de chlorure d'ammonium dans 80 cm^3 d'eau et en y ajoutant à l'ébullition 25 gr. de zinc en poudre, par petites portions. Au bout d'une heure, la solution rouge, devenue jaune-clair, fut acidifiée par 10 cm^2 d' HCl à 10 %, et maintenue pendant deux heures au réfrigérant ascendant. Dès qu'une tache de la solution, sur papier filtre, reste jaune, même après 10 minutes, la solution fut essorée, on y ajouta 10 cm^3 d'acétate de sodium et 10 cm^3 d'acide acétique à 50 %. Le zinc fut précipité par le H^2S , et la solution filtrée fut évaporée dans le vide, sur la potasse caustique. Par concentration, même à l'abri de la lumière, la solution devient brune, et le dérivé amino-

cyané précipite sous une forme visqueuse, brun-clair, renfermant de l'eau. On essore ce produit que l'on redissout dans le minimum d'eau et on laisse précipiter. On obtient ainsi le sel disodique de l'acide amino-cyané, produit brun-clair micro-cristallin, très soluble dans l'eau.

Malgré la réduction complète, le produit présente une teinte beaucoup plus foncée que l'amino-chloro-stilbène-disulfonique.

Les sels de Mg, K et Pb, sont des masses visqueuses, excessivement difficiles à purifier.

Isoler l'acide amino-cyano-stilbène-disulfonique, en versant la liqueur réduite saturée dans l'acide chlorhydrique concentré, n'est pas avantageux, car il est très soluble et ne précipite pas, et en plus le groupe nitrile peut subir un commencement de saponification.

Eau de cristallisation :

0,5160 gr. ont perdu à 130° : 0,0750 gr. de H²O.

Trouvé : H²O = 14,54 %.

Calculé pour C¹⁵H¹⁰O⁶N²S²Na² + 4 H²O : H²O : 14,52 %.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,3012 gr. ont donné 0,4688 gr. de CO² et 0,0667 gr. de H²O.

II. 0,3997 gr. ont dégagé 22,9 cm³ d'azote, mesurés à 17° et 751,2 mm.

III. 0,4110 gr. ont donné 0,1390 gr. de Na²SO⁴.

D'où trouvé : C = 42,45 %, H = 2,48 %, N = 6,66 %, Na = 10,95 %.

Calculé pour C¹⁵H¹⁰O⁶N²S²Na² : C = 42,43 %, H = 2,38 %, N = 6,60 %, Na = 10,84 %.

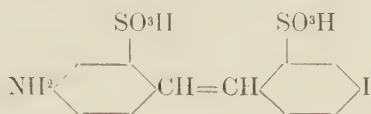
Dosage du groupe NH² :

0,7112 gr. de substance ont consommé 16,7 cm³ d'une solution HNO³ N/5. Théorie : 17,1 cm³.

Nous avons essayé le dosage du groupe « nitrile » par le procédé KJELDALL modifié : 0,5 gr. de produit furent chauffés à l'ébullition, avec 10 gr. de HCl concentré, pendant 3 heures. Puis la solution saponifiée fut additionnée de NaOH en excès, et le NH³ dégagé fut récupéré dans une

solution N. 10 de H^2SO^4 . Mais nous avons trouvé un excès de 20 % environ, d'ammoniaque, ce qui montre que le groupe amino a été également attaqué.

4. Acide amino-iodo-stilbène-disulfonique.



On a employé la même méthode que dans le cas précédent. 10 gr. de nitro-iodo-stilbène-disulfonate de soude furent réduits par 15 gr. de zinc en poudre et 1 gr. NH^4Cl et ensuite par addition de 10 cm^3 de HCl à 10 %. Le zinc précipité, la solution fut concentrée dans le vide, et un produit brun-jaunâtre fut isolé.

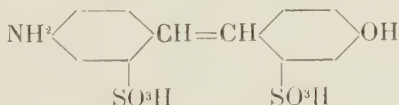
Pour l'analyse, il fut extrait par un mélange : eau-acétone (1 : 3). Le sel disodique de l'acide amino-iodo-stilbène-disulfonique est un produit brun, non cristallin, très soluble dans l'eau et excessivement hygroscopique.

Malgré le peu de garantie de pureté ce produit fut analysé et a fourni des chiffres assez exacts.

Dosage du NH^2 :

0,2401 gr. ont consommé 4,5 cm^3 de HNO^3 , sol. N/5.
Théorie : 4,6 cm^3 .

5. Acide amino-oxy-stilbène-disulfonique.



10 gr. de nitro-oxy-stilbène-disulfonate de soude furent réduits comme dans le cas du dérivé bromé, d'abord en milieu neutre, puis acide, et le zinc fut précipité comme sulfure. La liqueur filtrée, complètement décolorée, fut concentrée dans le vide, et un produit jaune fut isolé. Il

est non cristallin et excessivement soluble dans l'eau. Séché à 130°, il fut analysé bien qu'il fut amorphe.

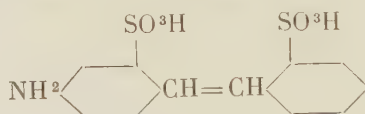
Analyses :

- I. 0,2800 gr. de substance donnent 0,4124 gr. de CO^2 et 0,0701 gr. de H^2O .
 - II. 0,3476 gr. ont dégagé 10,0 cm^3 d'azote mesurés à 17°, sous $\text{Ho}=752,2$ mm.
 - III. 0,3002 gr. ont donné 0,4043 gr. de Na^2SO^4 .
- D'où trouvé: $\text{C}=40,17\%$, $\text{H}=2,80\%$, $\text{N}=3,35\%$, $\text{Na}=11,25\%$.
Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{O}^7\text{NS}^2\text{Na}^2$:

$\text{C}=40,46\%$, $\text{H}=2,67\%$, $\text{N}=3,37\%$, $\text{Na}=11,08\%$

Par la réduction au zinc et acide chlorhydrique concentré on obtient un sel double de zinc, insoluble, jaune.

6. Acide amino-stilbène-disulfonique.



5 gr. de nitro-stilbène-disulfonate de soude furent dissous dans 50 cm^3 d'eau renfermant 0,5 gr. de NH^4Cl , et réduits par 10 gr. de zinc en poudre. A la fin de la réduction, on ajoute 10 cm^3 de HCl à 10 % pour compléter la réduction et on maintient encore pendant une heure à l'ébullition. La solution brune-foncée devint ainsi jaune, et une fois le zinc précipité en milieu acétique par un courant de H^2S , elle fut concentrée dans le vide jusqu'à précipitation.

Le produit amorphe obtenu fut purifié par extraction à l'alcool méthylique à 80 %. Ainsi fut isolé le sel disodique de l'acide amino-stilbène-disulfonique : corps jaune, hygroscopique, très soluble dans l'eau.

Analyses du produit séché à 130° :

- I. 0,3112 gr. de substance ont donné 0,4793 gr. de CO^2 et 0,0784 gr. de H^2O .
- II. 0,3803 gr. ont donné 0,4360 gr. de Na^2SO^4 .

D'où trouvé : C=42,00 %, H=2,82 %, Na=11,58 %

Calculé pour $C^{14}H^{11}O^6NS^2Na^2$:

C=42,08 %, H=2,78 %, Na=11,52 %

Observations générales :

Sauf dans le cas de l'acide amino-chloré, les rendements en produits aminés sont ici partout très mauvais, probablement parce qu'une partie de la matière organique est détruite pendant la concentration des solutions.

Si on dose le groupe aminé dans les produits libérés de zinc, par titrage au nitrite, on trouve que la réduction est complète et un rendement presque quantitatif. Mais par concentration, ces solutions se colorent fortement, et leur titre au nitrite diminue. Elles se transforment souvent en des masses visqueuses.

Il suffit de chauffer les solutions de ces produits superficiellement réoxydés avec des traces de zinc, pour qu'elles se décolorent rapidement.

Quand on prolonge la réduction au zinc, les produits sont les mêmes : leurs solutions brunissent à la lumière et à l'air. Il s'agit peut-être là d'un phénomène de phototropie rapide, sorte d'autoxydation.

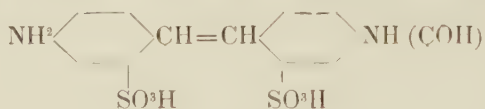
Réduction par le zinc et l'acide acétique.

Cette méthode fut appliquée aux dérivés : formylé, acétylé et benzoylé. On commence en milieu neutre, comme précédemment, et on finit en milieu acide ; mais, à la place de l'acide chlorhydrique, on utilise l'acide acétique à 50 % ⁽¹⁾.

On ne peut procéder comme pour l'acide amino-chloré, car les dérivés acylés ne supportent pas le milieu acide minéral.

⁽¹⁾ LIEBERMANN, *Ber.*, XXIV, p. 4130 (1891).

7. Acide p-amino-p'-formyl-amino-stilbène-o,o'-disulfonique.



10 gr. de nitro-formyl-amino-stilbène-disulfonate de soude sont dissous dans 100 cm³ d'eau renfermant 0,5 gr. de chlorure d'ammonium, et à l'ébullition on ajoute avec précaution 15 gr. de zinc en poudre. La solution orangée devient jaune clair. On ajoute alors 20 cm³ d'acide acétique à 50 % et on maintient au bain-marie, en agitant pendant une heure. La solution complètement décolorée fut essorée à froid et concentrée dans le vide. Le sel de zinc du produit aminé précipite : on essore, dissout dans l'eau et laisse de nouveau précipiter.

On obtient ainsi le sel de zinc de l'acide amino-stilbène-disulfonique-monoformylé : produit microcristallin, jaune clair, hygroscopique, soluble à chaud, précipité sous forme amorphe.

Le sulfate de magnésium donne après quelques minutes un sel jaune-clair, colloïdal. Pour la diazotation, qui est le moyen d'arriver aux colorants de cette base, on prend une quantité de sel de zinc, on la dissout dans l'eau, on précipite le zinc à l'état de sulfure et on a ainsi, dans la solution filtrée, la quantité correspondante d'acide amino-formylé, diazotable.

Analyses du sel de zinc, séché à 130° :

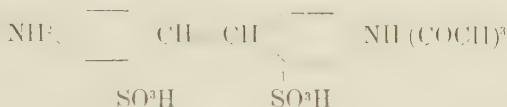
I. 0,1777 gr. ont donné 0,2531 gr. de CO² et 0,0427 gr. de H²O.

II. 0,2051 gr. ont donné 0,0363 gr. de ZnO.

D'où trouvé : C=38,85 %, H=2,69 %, Zn=14,22 %.

Calculé pour : C¹⁵H¹²O⁷N²S²Zn, C=38,99 %, H=2,62 %, Zn=14,16 %

8. Acide p-amino-acétyl-p'-amino-stilbène-o.o'-disulfonique.



15 gr. de produit nitré, sel disodique, et 1 gr. de NH_4Cl furent dissous dans 100 cm^3 d'eau et cette solution orangée, portée à l'ébullition, fut traitée avec précaution par 15 gr. de zinc en poudre. Après 20 minutes de maintien au bain-marie on ajoute 30 cm^3 d'acide acétique à 50 % et en agitant de temps en temps on maintient encore deux heures au bain-marie. On filtre ensuite et on précipite le zinc par le H_2S . On filtre de nouveau et on concentre dans le vide.

Des essais pour isoler l'acide amino-acétylamino-stilbène-disulfonique en versant cette solution dans l'alcool sont restés sans résultat, car on obtient des solutions visqueuses. Une masse jaune non cristalline précipite au bout d'un certain temps. On purifie et sèche dans le vide à 100°. C'est un produit jaune-clair, très soluble dans l'eau, micro-cristallin, qui représente le sel disodique. Il donne un sel de baryum excessivement soluble, difficile à isoler.

Nous avons essayé d'obtenir le même produit par acétylation partielle de l'acide diamino-stilbène-disulfonique (1,2 molécule anhydride acétique sur 1 molécule acide diamino-stilbène-disulfonique), mais cela nous a mené à un mélange de produits mono-, di- et non-acétylé.

Analyses du produit sec à 130° :

I. 0,1985 gr. de substance donnent 0,3058 gr. de CO_2 et 0,0571 gr. de H_2O .

II. 0,3201 gr. ont donné 0,1005 gr. de Na_2SO_4 .

D'où trouvé : C=42,01 %, H=3,22 %, Na=10,17 %.

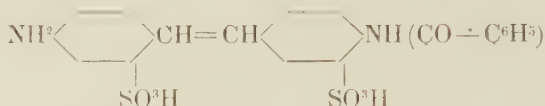
Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$: C=42,08 %, H=3,09 %, Na=10,08 %

Dosage du NH_2 :

0,2981 gr. de substance consomment 6,3 cm^3 de HNO_2 N/5.

Théorie : 6,6 cm^3 .

9. Acide p amino-p'-benzoyl-amino-stilbène-o.o'-disulfonique.



10 gr. de sel monosodique de l'acide nitro-amino-benzoyl-stilbène-disulfonique sont dissous dans 200 cm³ d'eau tiède. Dans la solution jaune on ajoute une solution contenant : 0,5 gr. de chlorure d'ammonium, et on chauffe à l'ébullition. 15 gr. de zinc en poudre sont ajoutés ensuite, par petites portions. La décoloration est complète au bout de 20 minutes. On verse dans la solution 25 cm³ d'acide acétique à 50 % et on maintient au bain-marie, pendant une heure encore, on essore et on laisse cristalliser dans l'obscurité.

Un abondant précipité jaune se dépose peu à peu. On essore et on a ainsi un produit presque blanc, qui se colore en rose à la lumière.

C'est le *sel de zinc* de l'acide diamino-stilbène-disulfonique-monobenzoylé, qui cristallise avec de l'eau. C'est un produit blanc, sensible à la lumière, soluble dans 15 parties d'eau environ. Précipite de ses solutions en masse microcristalline volumineuse. Pour diazoter ce produit, on procède comme dans le cas du dérivé formylé, en éliminant d'abord le zinc par un courant de H²S.

Eau de cristallisation :

0,7502 gr. perdent à 130° : 0,0689 gr. d'eau.

D'où trouvé : H²O=9,19 %.

Calculé pour C²¹H¹⁶O⁷N²S²Zn+3H²O : H²O= 9,13 %.

Analyses de produit sec à 130° :

- I. 0,3588 gr. de substance ont donné 0,6164 gr. de CO² et 0,1000 gr. de H²O.
- II. 0,4005 gr. ont dégagé 17,6 cm³ d'azote, mesurés à 18° sous H₀=749,0 mm.
- III. 0,3898 gr. ont donné 0,0596 gr. de ZnO.

D'où trouvé: C=46,85 %, H=3,12 %, N=5,08 %, Zn=12,28 %.
Calculé pour $C^{21}H^{16}O^4N^2S^2Zn$, C 46,87 %, H 3,00 %, N=5,21 %, Zn=12,16 %

A. Réduction au moyen de l'hydrosulfite de sodium.

Pour transformer le groupe nitré en groupe aminé, nous avons également essayé d'employer l'hydrosulfite de sodium d'après la méthode de GRANDMOUGIN (1).

Les acides nitro-chloro-, nitro-oxy- et nitro-amino-acétyl-stilbène-disulfonique, à l'état de leurs sels disodiques, furent soumis en milieu de bicarbonate de soude à l'action de ce réducteur, qui décolore leur solution, même à froid.

Nous avons opéré à 35° et nous pensions trouver ainsi une bonne méthode pour la réduction des dérivés acylés qui sont sensibles à l'ébullition prolongée, surtout en milieu acide. Mais, malgré la rapidité de la réaction et la décoloration permanente des solutions, nous nous sommes heurté aux difficultés d'isolement de ces produits.

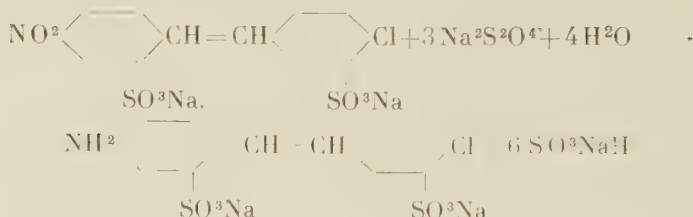
Les solutions contenant leurs sels disodiques donnent, par évaporation, par suite des grandes quantités de bisulfite, des solutions visqueuses. Il faut donc, d'abord, par addition d'acide chlorhydrique, décomposer le bisulfite en chassant le SO^2 , ce qui, dans le cas de ces dérivés, entraîne aussi la saponification. Même ainsi, à cause des quantités notables de NaCl, la purification des corps aminés est difficile et la cristallisation impossible.

Nous avons procédé comme suit :

On dissout 20 gr. de sel disodique de l'acide nitro-chloro-stilbène-disulfonique, par exemple, dans 100 cm³ d'eau, et on ajoute 50 cm³ d'une solution de bicarbonate de soude à 20 %. A 40°, on y introduit peu à peu de l'hydrosulfite de sodium, en agitant énergiquement, jusqu'à complète décoloration, ce qui demande environ 30 gr. de réducteur.

(1) GRANDMOUGIN, *Journ. pr. Ch.* t. LXXVI, p. 135 (1907); BERNTHSEN-BAZLEN, *Ber.*, t. XXXIII, p. 126 (1900); WEYL-CORNBERG, *Methodes de la Ch. organ.*, t. II, p. 186.

La réduction suivante a lieu :



On ajoute alors du HCl jusqu'à complète décomposition du sulfite et on chasse le SO² par un courant d'hydrogène. On concentre dans le vide et on extrait à l'alcool à 60 % le produit formé, redissous dans l'eau. il est laissé cristalliser pendant quelques jours. Nous avons isolé ainsi de l'aminochloro-stilbène-disulfonate pur, mais avec un très mauvais rendement.

Cette méthode est évidemment moins pratique que la précédente.

B. Réduction en milieu alcalin.

Afin d'étudier les produits intermédiaires qui se forment pendant la réduction du groupe nitré en aminé, nous avons effectué la réduction en milieu alcalin.

Pour cela, deux procédés ont été essayés :

1^o Par la liqueur de CLASSEN (NaHS),

2^o Par le zinc en poudre et la soude caustique.

Les acides nitro-chloro-, nitro-bromo-, et nitro-oxy-stilbène-disulfonique seuls ont été en état de supporter un chauffage en milieu alcalin : les autres subissent la saponification du groupe (p').

I. 10 gr. de nitro-chloro-stilbène-disulfonique, sel disodique, ont été traités par une solution à 20 %, renfermant 3 gr. de NaHS (préparée en introduisant jusqu'à saturation du H²S dans une solution de Na²S). On agite à 40°, puis au bain-marie.

Peu à peu la solution se décolore, sans que le virage de la

teinte passe par le rouge. On ajoute à la fin du HCl pour décomposer l'hydrosulfite formé. On enlève le soufre et neutralise la solution légèrement jaune. Contrairement à ce que nous attendions, la réduction s'est effectuée de façon à donner du produit aminé, à côté du produit nitré, car un titrage à l'acide azoteux normal nous indiqua la présence de 65 % du groupe aminé diazotable.

Nous nous sommes donc adressé à la seconde méthode.

Mode opératoire :

10 gr. de nitro-oxy-stilbène-disulfonate de soude, dissous dans 100 cm³ d'eau, sont additionnés de 20 cm³ de NaOH à 10 %, et la solution chauffée à l'ébullition est traitée par 15-20 grammes de poudre de zinc. La solution devient rouge sang et, une heure après, orangée. On essore et on concentre au bain-marie, à l'air. Peu à peu la coloration rouge intense réapparaît. On neutralise, on acidifie à l'acide acétique et on précipite le zinc entré en solution par un courant de H²S.

La solution filtrée est évaporée à moitié, et puis laissée cristalliser.

Nous avons isolé ainsi un précipité rouge, qui fut séché à 130°. Poudre rouge, microcristalline, dont les solutions aqueuses rouge-sang deviennent brunes par addition d'acide minéral.

• Les chlorures de potassium et magnésium donnent des sels microcristallins.

Analyses du produit séché à 130° :

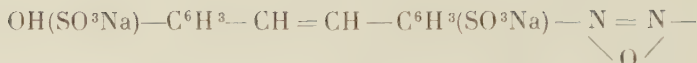
I. 0,2453 gr. de substance ont donné 0,3140 gr. de CO² et 0,0402 gr. de H²O.

II. 0,5428 gr. ont dégagé : 15,3 cm³ d'azote, à 23° et sous Ho=761 mm.

III. 0,3423 gr. ont donné : 0,1190 gr. de Na²SO⁴.

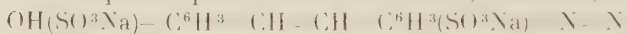
D'où trouvé : C=39,77 %, N=2,10 %, N=3,26 %, Na=11,25 %
Deux constitutions sont possibles :

I. Corps azoxyque : C²⁸H¹⁸O¹⁵N²S⁴Na⁴, P.m. 842,44 :



Calculé : C=39,89 %, H=2,15 %, N=3,33 %, Na=10,92 %.

2. Corps azoïque : $\text{C}^{23}\text{H}^{18}\text{O}^{14}\text{N}^2\text{S}^4\text{Na}^4$, P.M. 826,44 :



Calculé : C=40,66 %, H=2,19 %, N=3,39 %, Na=11,13 %.

Il est évident que, dans ces conditions, l'analyse seule ne peut pas décider entre les deux formules. La valeur plus élevée du Na correspond plutôt à la formule de l'azoïque, et malgré les autres valeurs plus faibles, nous croyons que le produit obtenu est un azoïque, parce qu'il est fortement coloré; les azoxyques étant généralement jaunes, et parce qu'il teint (la soie, par exemple), en orangé très intense, ce qui s'explique à la fois par la présence du groupe (OH) dans la molécule, et par celle du groupe chromophore ($-\text{N}=\text{N}-$) (1).

Les dérivés chloré et bromé, soumis à la réduction par la même méthode, donnèrent des produits jaunes titrant, à l'acide nitreux, environ 40 % de groupe diazotable par rapport à un composé aminé, ce qui laisse à supposer qu'il s'agit d'un mélange de corps aminé et azoxyque ou azoïque. Le fait qu'ils n'ont presque pas de pouvoir tinctorial confirme cette supposition.

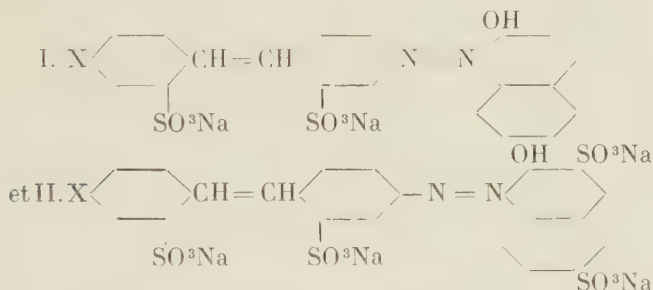
(1) GREEN, *Journ. chem. soc.*, t. LXXXV, p. 1424 (1904), t. XCI (2076) (1907), t. XCIII, p. 1721 (1908); WALDEN-KERNBAUM, *Ber.*, t. XXIII, p. 1958 (1890).

TROISIÈME CHAPITRE

COLORANTS AZOÏQUES

Diazotation des bases et copulation avec le B-Naphtol et le Sel R.

Les dérivés aminés obtenus par réduction du groupe nitré furent ensuite diazotés et copulés avec le B-Naphtol et l'acide R, pour former des colorants ayant les constitutions suivantes :



Où $\text{X} = \text{NO}^2, \text{Cl}, \text{Br}, \text{Cy}, \text{I}, \text{OH}, \text{H}, \text{NH}.\text{COH}, \text{NH}.\text{COCH}^3, \text{NH}.\text{COC}^6\text{H}^5$.

Tandis que les diazoïques symétriques dérivés de l'acide diamino stilbène-disulfonique, sont tous des colorants qui teignent le coton, les dérivés dissymétriques monoazoïques, n'ont pas d'affinité pour les fibres végétales. Ils teignent naturellement la laine et la soie, en bain acide en nuances variant du rouge-écarlate au rouge-violet.

I. Colorants de l'acide amino-nitro-stilbène-disulfonique.

Diazotation :

4,3 gr. de sel monosodique de l'acide amino nitro-stilbène-disulfonique furent dissous à chaud dans 100 cm³ d'eau.

et la solution refroidie à 0°. Après y avoir ajouté 10 cm³ de HCl, solution 2 N (=0,73 gr. HCl), la suspension jaune fut diazotée par 20 cm³ d'une solution normale de NaNO² (0,6901 gr. de NaNO²) en agitant énergiquement pendant douze heures. Puis la suspension du diazoïque orangé fut séparée en deux parties exactement égales, qui furent versées chacune dans une des deux solutions suivantes : A et B.

Copulation. — Solution A :

On dissout 0,72 gr. de B-Naphtol dans 10 cm³ de NaOH à 2 % et 6 cm³ de carbonate de soude à 10 %, et dans cette solution refroidie à 0°, la suspension diazoïque coule goutte à goutte, pendant qu'on agite énergiquement.

On laisse reposer une heure la solution rouge-sang. Ensuite, on évapore à moitié et laisse le colorant précipiter. On essore et sèche à 120°.

Poudre rouge foncé, microcristalline à reflets bronzés : très soluble dans l'eau, donne dans l'acide sulfurique concentré des solutions violettes. Teint la laine et la soie en bain acide en nuance rouge écarlate intense, très brillante et bien unie, surtout sur soie.

Solution B :

Une solution renfermant 2,0 gr. de sel R, 20cm³ d'eau et 6 cm³ d'une solution de CO³Na² à 10 %, refroidie à 0° et agitée, reçoit la seconde portion de sel diazoïque. On isole le colorant comme dans le cas précédent.

Poudre rouge très foncé, à reflets verts, soluble dans l'eau en solution rouge-sang. Dans l'acide sulfurique concentré, coloration violette intense.

Sur laine et soie, en bain acide : rouge écarlate foncé, nuance violacée.

Le bain est épuisé sur laine après une heure; celui de la soie, l'est plus rapidement; le colorant donne des nuances unies.

On a préparé par un procédé tout à fait analogue les colorants dérivés des acides amino-chloro, amino-bromo,

amino-cyano, amino-iodo, amino-oxy, amino, aminoformyl-amino, amino-acétyl-amino, amino-benzol-amino-stilbène-disulfoniques.

Ces produits sont des poudres foncées, solubles dans l'eau qu'ils colorent en rouge plus ou moins violacé.

Il teint la laine et la soie en rouge intense, légèrement mauve, un peu plus intense que le dérivé acétylé. Unisson très bon. L'affinité pour laine et soie est ici extraordinaire. Le bain est absolument épuisé au bout de 5 minutes.

PROPRIÉTÉS DES COLORANTS

Nous avons étudié les propriétés tinctoriales des produits tinctoriales des produits de copulation obtenus, en essayant leur affinité pour les différentes fibres textiles; exactement comme pour les dérivés nitrés simples. Nous avons trouvé qu'ils n'ont pas d'affinité pour les fibres végétales, mais ils en ont une très marquée pour la laine et la soie.

Les teintures furent faites à 2 % sur des fils de laine et de soie dans les conditions usuelles de la teinture avec colorants acides, c'est-à-dire que l'on prépare un bain avec 300 cm³ d'eau, 4 gr. de SO⁴H² concentré et 10 gr. de SO⁴Na²; on y ajoute pour une teinture à 2 %, 0,2 gr. de colorant.

On plonge dans le bain à 70°, 10 gr. de laine et on monte peu à peu jusqu'à l'ébullition. L'opération dure 1 heure environ. Pour les colorants saponifiables, on prend à la place du SO⁴H² de l'acide acétique à 50 %.

On ajoute pour la teinture de la soie un peu de savon de grès. Le bain contient juste la quantité nécessaire de SO⁴H² pour avoir l'acide libre du colorant qui est ajouté en deux portions.

La teinture terminée on sort la laine et rince à fond.

Tous ces colorants teignent en nuance rouge à rouge violacé. Ceux dérivés du Sel R présentent une nuance plus violette que ceux du B-Naphtol.

Parmi les dérivés du B-Naphtol, la nuance des dérivés

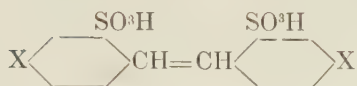
acyl-aminés est légèrement plus bleuâtre que celle du dérivé nitro-aminé. Quant aux dérivés halogénés, la nuance du dérivé chloro-nitré ne diffère pas beaucoup de celle du dérivé nitro-aminé. Celle du dérivé bromo, iodo et cyano-aminé est légèrement plus bleuâtre.

La solubilité à la lumière est la meilleure dans le cas du colorant nitro-aminé sur B-Naphtol.

Dans le cas du Sel R, les résultats sont sensiblement du même ordre sauf comme il a été dit, qu'en général les nuances sont plus bleuâtres que dans le cas du B-Naphtol.

DEUXIÈME PARTIE

SÉRIE SYMÉTRIQUE



CHAPITRE PREMIER

Remplacement des deux groupes amino (p et p') dans l'acide diamino-stilbène-disulfonique, par deux atomes de chlore, brome, cyanogène, iode et deux hydroxyles. Formylation, acétylation et benzoïlation des mêmes groupes.

L'acide diamino-stilbène-disulfonique, qui nous a servi de point de départ, a été obtenu par la réduction en milieu neutre, par le zinc et le chlorure d'ammonium, du dérivé dinitré. Nous avons ainsi obtenu l'acide diamino-stilbène-disulfonique à l'état pur, sous forme de poudre blanche. Le remplacement de deux groupes situés en position para a été obtenu par les mêmes méthodes que celles exposées dans la première partie : et nous sommes ainsi arrivés à préparer une série symétrique des dérivés du stilbène-ortho-disulfonique substitué dans les deux positions para, par deux mêmes atomes ou groupes. On a utilisé pour elles les réactions de GRIES, SANDMEYER et GATTERMANN.

Quelques-uns de ces dérivés symétriques de l'acide stilbène-disulfonique ont déjà été préparés, par ces mêmes méthodes, et se trouvent décrits dans les brevets de LEWINS-TEIN et de la Clayton Aniline Co. Mais, ces descriptions sont très sommaires : de plus, aucune analyse n'ayant été donnée, ces composés ne se trouvent pas toujours dans la littérature scientifique. C'est pourquoi nous avons pensé qu'il serait utile de combler cette lacune.

1. Acide diamino-stilbène-disulfonique.

Cet acide est préparé dans l'industrie par réduction par le fer et acide acétique et précipitation par l'acide chlorhydrique ⁽¹⁾: procédé qui donne un produit jaunâtre, suivant la durée de la réduction, renfermant encore des impuretés.

Pour obtenir au laboratoire un produit incolore, chimiquement pur, nous avons fait la réduction de l'acide dinitro-stilbène-disulfonique par le zinc en poudre et le chlorure d'ammonium ⁽²⁾, suivant les indications de GREEN et WAHL.

Mode opératoire :

On dissout 250 gr. de dinitro-stilbène-disulfonate de soude pur (et cristallisé) et desséché à 130°, dans 5 litres d'eau, et dans la liqueur claire on ajoute 25 gr. de chlorure d'ammonium. On monte à l'ébullition et on y introduit peu à peu, avec précaution, 375 gr. de zinc en poudre. Le ballon est agité de temps en temps et la solution est maintenue au réfrigérant ascendant, pendant 3 heures, jusqu'à décoloration permanente d'une tache sur papier filtre, même quand elle s'est desséchée.

A ce moment, on ajoute dans la solution, qu'on a laissé refroidir, un peu de lessive de soude à 40° Bé (35 %), pour décomposer l'excès de chlorure d'ammonium et le sel de zinc de l'acide diamino-stilbène-disulfonique.

On filtre, lave et précipite la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique concentré. Ensuite, on essore et on lave la masse blanche, soigneusement, avec beaucoup d'eau chaude. Le produit obtenu fut séché à 130° et pulvérisé. L'acide ainsi obtenu est blanc, insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble dans les alcalis par suite de formation de sel disodique; le rendement atteint plus de 80 %.

⁽¹⁾ FIERZ, *Operationen der Farbenchemie*, p. 100 (1924); ELBS-KRE-MANN, *Zschr. Electro-ch.*, t. IX, p. 416 (1903).

⁽²⁾ GREEN-WAHL, *Ber.*, t. XXX, p. 3097 (1897), t. XXXI, p. 1078 (1898); BENDER-SCHULZ, *Ber.*, t. XIX, p. 3234 (1886); BEILSTEIN, t. IV, p. 994; LEWINSTEIN, *br. all.*, 106961, Friedl, t. V, p. 54 (1902).

Par précipitation par le *chlorure de baryum*, on obtient le sel de baryum, qui cristallise en paillettes blanches et brillantes.

Nous avons préparé aussi le sel disodique de cet acide.

On dissout 37 gr. d'acide dans 200 cm³ d'eau contenant 11 gr. de carbonate de soude, et la solution jaune est évaporée à sec sur bain-marie. Ensuite, on recristallise, une ou deux fois, dans l'eau bouillante.

Séché à 130°, le sel disodique de l'acide diamino-stilbène-disulfonique est un produit blanc, légèrement jaune, très soluble dans l'eau. Les solutions aqueuses sont un peu fluorescentes. Les acides précipitent l'acide libre.

Analyses (produit séché à 130°) :

0,3255 gr. de substance ont donné 0,1126 gr. de Na²SO⁴.

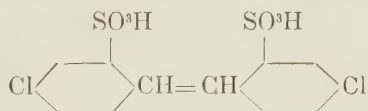
D'où trouvé : 11,20 % Na.

Calculé pour C¹⁴H¹²O⁶N²S²Na² : Na=11,11 %.

Dosage du groupe aminé :

0,6533 gr. de substance ont consommé 31,3 cm³ d'une solution HNO² N/5. Théorie : 31,5 cm³ de HNO² sol. N/5.

2. Acide p-p' -dichloro -stilbène -o-o' -disulfonique.



Diazotation :

37 gr. d'acide diamino-stilbène-disulfonique sont dissous dans 110 cm³ d'une solution de carbonate de sodium à 10 % et 150 cm³ d'eau. On reprécipite par 75 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, on ajoute de la glace et on diazote à +5°, régulièrement pendant 3 heures, par addition de 70 cm³ d'une solution de nitrite de sodium à 20 % (1). On a finalement

(1) LEWINSTEIN Ltd, br. all. 117540. Friedl, t. VI, p. 254; SANDMEYER, *Ber.*, XVII, p. 1633, 2650 (1884).

une suspension jaune, qu'on laisse alors couler lentement dans la solution de chlorure cuivreux, préparée comme suit :

Réaction de SANDMEYER :

On chauffe 12 gr. de chlorure de sodium et une solution de 25 gr. de sulfate de cuivre dans 60 cm³ d'eau, jusqu'à complète transformation. On ajoute 13 gr. de cuivre en copeaux et 100 gr. d'acide chlorhydrique concentré, et on maintient à l'ébullition jusqu'à clarification. La solution de chlorure cuivreux à 10 % est décantée, refroidie à 5°. En agitant vigoureusement, on y laisse entrer peu à peu la solution tétrazoïque. Le remplacement de N² par le chlore a lieu à la température ordinaire, et l'azote se dégage régulièrement.

On monte ensuite doucement jusqu'à l'ébullition: tout se dissout et la solution prend une teinte brun-jaune clair. Le cuivre, qui se trouve à l'état de chlorure cuivrique dans la solution, est éliminé par précipitation avec 50 gr. de sulfure de sodium cristallisé, dissous dans l'eau. On filtre le sulfure à chaud, et la liqueur jaune est neutralisée au carbonate de sodium. On filtre et on évapore à la moitié du volume. Le sel disodique de l'acide dichloro-stilbène-disulfonique précipite abondamment sous la forme d'une masse cristalline légèrement colorée. Environ 70 % de la quantité sont ainsi isolés. On obtient le reste en concentrant les eaux-mères et en faisant une extraction à l'alcool à 60 %.

Le produit essoré est cristallisé plusieurs fois, dans l'eau bouillante, et desséché à 120°. Nous avons obtenu ainsi une poudre blanche micro-cristalline, soluble dans 10 parties d'eau à 20° et 3 parties d'eau à 100° environ.

Les solutions aqueuses saturées sont jaunes, et l'acide chlorhydrique concentré, ajouté dans celles-ci, précipite l'acide libre, qui est incolore, cristallin, soluble dans l'alcool méthylique à 90 %.

Les solutions aqueuses étendues sont jaunes, presque incolores. Les alcalis ne changent pas la couleur des solu-

tions. Les acides forts précipitent l'acide libre disulfonique, si la solution est concentrée.

Le sel disodique est insoluble dans l'alcool à 96°, ou dans l'acide acétique pur, mais il est soluble dans leur mélange avec l'eau. Le produit sec est incolore, neutre au tournesol, d'un goût amer. Il est microcristallin, très soluble dans l'eau. Pour la cristallisation, on emploie l'eau ou un mélange eau-acide acétique.

Analyses : Eau de cristallisation :

1,0575 gr. de substance desséchée à 130° ont perdu 0,0209 gr. de H^2O .

Trouvé : H^2O : 1,98 %.

Calculé pour $C^{14}H^8O^6Cl^2S^2Na^2 + 1/2H^2O$; $H^2O=1,95$ %.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,2958 gr. de substance ont donné 0,4036 gr. de CO^2 et 0,0492 gr. de H^2O .

II. 0,4852 gr. ont donné 0,3036 gr. de $AgCl$.

III. 0,3955 gr. ont donné 0,1246 gr. de Na^2SO^4 .

IV. 0,4650 gr. ont donné 0,4860 gr. de $BaSO^4$.

D'où trouvé : $C=37,21$ %, $H=1,86$ %, $Cl=15,48$ %, $S=14,35$ %, $Na=10,20$ %

Calculé pour $C^{14}H^8O^6Cl^2S^2Na^2$, P.m. 453,124 ; $C=37,08$ %, $H=1,78$ %, $Cl=15,65$ %, $S=14,15$ %, $Na=10,15$ %

Sels :

Les chlorures de baryum et de zinc donnent des sels insolubles jaunes.

L'acétate de phénylhydrazine donne un précipité jaune-clair, soluble à chaud.

L'aniline, dissoute dans l'acide acétique cristallisé donne un sel blanc, soluble à chaud. Très beaux cristaux : aiguilles rassemblées en rosettes.

Analyse :

0,8705 gr. de substance ont dégagé 18,3 cm^3 d'azote à 16° et $H_o=762,0$ mm.

D'où trouvé : N : 2,49 %.

Calculé pour $C^{20}H^{15}O^6NCl^2S^2Na$; $N=2,57$ %.

3. Acide p-p'-dibromo-stilbène-o-o'-disulfonique.



Pour remplacer les deux groupes aminés par deux atomes de brome, nous nous sommes également servis de la réaction de SANDMEYER. Mais étant donné la faible réactivité du bromure cuivreux envers le tétrazoïque de l'acide diamino-stilbène-disulfonique, nous avons dû employer un excès de 50 % de Cu^2Br^2 et faire la réaction à 35°.

Préparation :

37 gr. d'acide p-p'-diamino-stilbène-o-o'-disulfonique sont dissous dans 220 cm³ de carbonate de soude à 5 %. On précipite par 35 gr. d'acide sulfurique concentré (dilué 1 : 2), et en agitant, on ajoute de la glace et on diazote à 5° pendant 4 heures, par 70 cm³ d'une solution à 20 % d'azotite de soude.

La solution brun-orangé du tétrazoïque est versée dans une solution à 10 % de bromure cuivreux préparée comme suit :

37,5 gr. de sulfate de cuivre cristallisé dans 90 cm³ d'eau et 108 gr. de bromure de potassium dans 150 cm³ d'H²O sont mélangés à chaud. Après transformation on ajoute 60 gr. de copeaux de cuivre et 18 gr. d'acide sulfurique concentré (dissous dans 20 cm³ d'eau). On chauffe jusqu'à la décoloration, on décante et on refroidit à 30°. A ce moment, on y laisse couler, en agitant bien, la suspension de 1/10 molécule de tétrazoïque. L'azote se dégage et peu à peu on monte à 100°. Mais tout ne se dissout pas : une certaine quantité de Cu^2Br^2 précipite ; à cause de la dilution avec beaucoup d'eau, on ajoute une solution concentrée de bromure de potassium et d'acide sulfurique jusqu'à ce que tout soit passé en solution. De cette façon, il se forme le complexe $\text{H}(\text{CuBr}^2)$ qui, étant soluble, réagit mieux sur le tétrazoïque. On maintient 5 minutes à l'ébullition, puis on filtre les impuretés.

Le cuivre dissous est éliminé par précipitation avec 60 gr. de sulfure de sodium cristallisé, et la liqueur brun-clair est évaporée sur bain-marie, après avoir été neutralisée au carbonate de soude. Quand le volume arrive à 350 cm³, le sel disodique de l'acide dibromé se sépare des eaux-mères, dès que la solution est refroidie.

On obtient une masse orangée, malléable. Les eaux-mères, ne contenant plus que du sulfate de soude, sont décolorées.

La pâte du sel disodique est traitée par de l'alcool méthylique à 70 % bouillant, et le produit de l'extraction est de nouveau traité à l'alcool méthylique à 90 %. On évapore à sec, on dissout dans l'eau et on laisse cristalliser.

Le produit ainsi isolé est pur.

Il fut analysé :

Eau de cristallisation :

0,9582 gr. perdent à 130° : 0,0312 gr. de H²O.

Trouvé : H²O=3,24 %.

Calculé pour C¹⁴H⁸O⁶Br²S²Na²+1H²O ; H²O=3,22 %.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,2258 gr. de substance ont donné 0,2584 gr. de CO² et 0,0317 gr. H²O.

II. 0,3395 gr. de substance ont donné 0,2360 gr. de AgBr.

III. 0,4110 gr. ont donné 0,1084 gr. de Na²SO⁴.

D'où trouvé : C=31,21 %, H=1,57 %, Br=29,58 %, Na=8,54 %.

Calculé pour C¹⁴H⁸O⁶Br²S²Na² : C=31,00 % H=1,49 %, Br=29,49 %, Na=8,49 %.

Propriétés, Sels :

Le sel disodique est une poudre gris clair, légèrement jaune, très soluble dans l'eau. Ses solutions aqueuses concentrées sont brunes. Sous le microscope : aspect nettement cristallin.

Le sulfate de magnésium donne un sel blanc grisâtre.

L'acétate d'aniline donne un précipité cristallin, jaune-gris, très clair, soluble dans l'eau bouillante seulement : petits prismes.

Analyse :

0,9811 ont dégagé 19,6 cm³ d'azote, mesurés à 22°, sous
Ho=749,5 mm.

Trouvé : N = 2,28 %.

Calculé pour : $c^{20}H^{15}O^6NBr^2S^2Na$: N=2,21 %.

Observations :

Pour effectuer la réaction SANDMEYER, il est nécessaire d'employer un excès de 50 % de bromure cuivreux, car si on ne prend que la quantité théorique : 25 gr. $CuSO^4$ sur 1/10 de molécule d'acide diamino, on obtient toujours un produit qui contient 18 % de brome, au lieu de 29,5 %, dans les noyaux stilbéniques. Probablement, se forme-t-il à côté, de l'acide dioxystilbène-disulfonique.

Exemples :

I. 0,4850 gr. de produit obtenu avec la quantité théorique de bromure cuivreux donnèrent 0,2140 gr. de AgBr, soit 18,52 % Br.

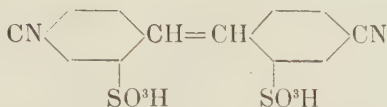
II. 0,4980 gr. de produit obtenu avec la même quantité de CuBr, en solution très acide, donnèrent 0,2080 gr. de AgBr, soit 17,78 % Br.

On peut supposer qu'il y a fixation d'un seul atome de Br, à côté des traces de produit dibromé. Il est évident que la réactivité des halogénures cuivreux envers le tétrazoïque va en décroissant, dans le sens $Cl \rightarrow Br \rightarrow Cy$.

On prendra donc un excès de sel cuivreux, et on travaillera à chaud, en solution concentrée et très acide.

Pour isoler le dérivé dibromé, on peut également ne pas neutraliser au carbonate, mais évaporer la solution acide jusqu'à précipitation. C'est le sel monosodique mélangé à l'acide libre qui précipite ainsi, souillé par du sel inorganique. On extrait à l'alcool. Il est pourtant préférable d'isoler les sels disodiques, car on évite une destruction de la matière, par l'action à chaud des acides qui se concentrent : et d'ailleurs, pour la rupture de la double liaison, ce sont les sels mêmes, que l'on traite au permanganate.

4. Acide p-p'-dicyano-stilbène-o-o'-disulfonique.



C'est aussi par la réaction de SANDMEYER, qu'à la place des deux groupes aminés nous avons introduit deux groupes nitriles. Nous avons opéré à chaud et nous avons employé un excès de 50 % sur la quantité théorique de cyanure cuivreux.

On observera aussi que, pendant la réaction, la solution reste acide.

37 gr. d'acide diamino-stilbène-disulfonique sont dissous dans 220 cm³ de carbonate de soude, solution à 10 %, et reprécipités par 35 gr. d'acide sulfurique concentré (dilué 1 : 1). La diazotation se passe entre 5° et 10°. Elle dure 4 heures environ, et consomme 70 cm³ d'azotite de soude en solution à 20 %.

Le volume de la suspension est, à la fin, d'environ 400 cm³.

On prépare une solution de cyanure cuivreux, en versant, dans la solution chaude des 75 gr. de sulfate de cuivre dans 180 cm³ d'eau, une solution contenant 81 gr. de cyanure de potasse dans 270 cm³ d'eau, et chauffée à 70°. On a une solution claire jaune de K(CuCy²), qui est énergiquement agitée, dans laquelle à 70° on laisse couler la solution du tétrazoïque. Une partie du cyanure précipite, mais on le redissout, en ajoutant à la fois du cyanure de potassium dissous et de l'acide sulfurique à 50 % (environ 5 gr. KCy et 6 gr. H²SO⁴ conc.). L'acide cyanhydrique forme avec le CuCy un complexe soluble, qui réagit. La solution doit être constamment acide. On monte à l'ébullition que l'on maintient 5 minutes.

Quand tout l'azote est éliminé, on filtre la solution rouge-brun.

Le cuivre est précipité à 50° par un courant d'hydro-

gène sulfuré (les 75 gr. de sulfate de cuivre ont donné environ 27 gr. de cyanure cuivreux).

La solution rouge est neutralisée au carbonate de soude, afin d'éviter l'action saponifiante des acides chauds sur les nitriles. On évapore à 50° sur bain-marie. La solution bien concentrée donne, par refroidissement brusque, une masse rouge visqueuse, qui se solidifie dès qu'on la sépare des eaux-mères décolorées. On l'extrait à l'alcool à 80 % et l'on obtient un produit renfermant 10 % de sulfate de soude. On répète l'extraction par un alcool toujours plus fort pour avoir un produit dicyané pur. Finalement, on dissout dans un mélange eau-alcool (1 : 1) et on abandonne quelques jours. Un précipité amorphe se dépose en masse rouge. On sèche à 130° et on obtient ainsi une poudre jaune amorphe, qui devient rouge au contact de l'eau, assez difficilement soluble dans l'eau froide, mais soluble à chaud. Une fois dissous dans l'eau, le sel disodique est excessivement difficile à faire précipiter. Les solutions saturées sont rouges et visqueuses.

Analyses du produit séché à 130° :

- I. 0,3115 gr. de substance ont donné 0,5041 gr. de CO^2 et 0,0537 gr. de H^2O .
II. 0,3720 gr. ont dégagé 20,9 cm^3 d'azote mesurés à 20° sous $\text{Ho} = 747,0$ mm.
III. 0,4122 gr. ont donné 0,1359 gr. de Na^2SO^4 .
Trouvé : $\text{C} = 44,14$ %, $\text{H} = 1,93$ %, $\text{N} = 6,42$ %, $\text{Na} = 10,67$ %,
Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^8\text{O}^6\text{N}^2\text{S}^2\text{Na}^2$, P. M. 434,22 : $\text{C} = 44,22$ %,
 $\text{H} = 1,86$ %, $\text{N} = 6,45$ %, $\text{Na} = 10,59$ %

Dosage des deux nitriles :

0,6014 gr. de sel disodique furent saponifiés par ébullition dans l'acide chlorhydrique concentré, pendant 4 heures ; additionnés de lessive en solution, ils dégagèrent NH^3 , qui neutralisa 27,3 cm^3 de H^2SO^4 N/10.

D'où trouvé : $\text{N} = 6,39$ %.

Sels :

Le chlorure de baryum donne un sel soluble, jaune-orangé, non-cristallin, pâteux. Dans les solutions saturées du sel disodique, l'acide chlorhydrique concentré précipite l'acide libre : produit amorphe, rouge-orangé, gélatineux.

Le chlorure de potassium donne un sel non-cristallin, jaune, amorphe, que nous avons purifié par extraction à l'alcool.

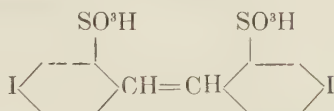
Analyse :

0,4050 gr. ont donné 0,1526 gr. de K^2SO^4 .

Trouvé : $K=16,91\%$.

Calculé pour $C^{16}H^8O^6N^2S^2K^2$: $K=16,77\%$.

5. **Acide diiodo-stilbène-disulfonique.**



Ce produit fut obtenu par la méthode de GATTERMANN, exactement comme le dérivé mono-iodé.

On diazote 37 gr. d'acide diamino-stilbène-disulfonique, en milieu d'acide sulfurique, suivant les proportions indiquées dans le cas de la préparation du dérivé dibromé. Dans la solution brune du diazoïque, on laisse entrer 25 gr. de cuivre, fraîchement précipité, en pâte (obtenu en traitant la solution saturée du sulfate de cuivre par le zinc en poudre, et en lavant à l'acide chlorhydrique et à l'eau le précipité qui se dépose).

Tout de suite après, on y verse une solution renfermant 80 gr. d'iodure de potassium, en solution à 20 %. On agite énergiquement. Le dégagement de l'azote est régulier. Finalement on monte à l'ébullition que l'on maintient 5 minutes. On filtre et dans la solution rouge on fait passer un courant de H^2S pour précipiter les traces de cuivre, passées en solution, on neutralise et on évapore à sec, au bain-marie. Le produit obtenu est purifié par plusieurs extractions à l'alcool tou-

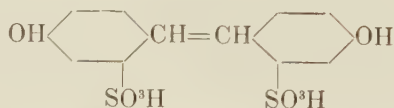
jours plus concentré. Ensuite on dissout dans l'eau et laisse précipiter. Nous avons isolé ainsi une masse rouge microcristalline, très soluble dans l'eau. Solutions aqueuses jaunes; elles deviennent plus claires par addition d'acide minéral. Le produit séché à 130° est une poudre jaune clair.

Le chlorure de potassium donne un précipité jaune, non cristallin, très soluble.

L'acétate d'aniline ne donne pas de produit d'addition.

Le sel disodique fut analysé et a fourni des chiffres assez voisins de la théorie.

6. Acide dioxy-stilbène-disulfonique.



On chauffe la solution acide du tétrazoïque jusqu'à l'ébullition et jusqu'à complet dégagement d'azote.

37 gr. d'acide diamino-stilbène-disulfonique dissous dans 220 cm³ de carbonate de soude à 5 % furent reprécipités par 35 gr. d'acide sulfurique concentré dilué 1 : 2, (ou par 70 cm³ d'acide chlorhydrique concentré), et on diazote à 0°, pendant 4 heures, avec 70 cm³ d'azotite de soude à 20 %.

A la fin de la réaction, il faut qu'une goutte de la solution donne une tache bleu-clair sur le papier amido-ioduré.

La suspension du tétrazoïque fut ensuite chauffée au bain-marie, en l'agitant énergiquement. On monte jusqu'à l'ébullition. La couleur de la solution vire peu à peu au noir. Tout l'azote est éliminé, dès qu'une goutte de la solution ne copule plus avec une tache de B-naphtol (coloration violette) sur papier filtre. On filtre cette liqueur brune, et on évapore sur bain-marie. Ensuite on sèche, et le produit obtenu est soumis à l'extraction par l'alcool méthylique à 90 % bouillant.

Ainsi le sel inorganique est éliminé, car l'acide dioxy-stilbène-disulfonique qui est à l'état de sel monosodique se dissout facilement dans l'alcool indiqué.

On obtient ainsi, après plusieurs extractions, une masse noire, visqueuse, collante, excessivement soluble dans l'eau. Il est impossible de la faire cristalliser ou salifier. Purifiée jusqu'à disparition des réactions aux ions de baryum ou argent, elle fut séchée à 130°.

La réaction de LASSAIGNE est négative (tout l'azote a été éliminé).

Le sel mono-sodique de l'acide dioxy-stilbène-disulfonique, obtenu par extraction à l'alcool à 90 %, est un produit amorphe. Poudre marron à l'état sec, noire au contact de l'eau. Très soluble dans les alcalis. Les solutions aqueuses sont brunes, et elles deviennent plus claires par addition d'acide chlorhydrique concentré.

L'acétate de la phénylhydrazine donne un sel brun, amorphe.

Nous avons obtenu, par double décomposition par le chlorure de baryum le sel de baryum, qui cristallise assez bien des solutions saturées par un sel inorganique, mais précipite assez mal des solutions saturées par lui-même.

Il fut purifié et analysé : c'est une poudre marron foncé, cristalline, un peu moins soluble dans l'eau que le sel mono-sodique.

Eau de cristallisation :

0,4680 gr. ont perdu par dessiccation à 130° : 0,0521 gr. d'eau : $H^2O = 11,13 \%$.

Calculé pour : $C^{14}H^{10}O^8S^2Ba + 3 \frac{1}{2} H^2O$: $H^2O = 11,05 \%$.

Analyses du produit sec à 130° :

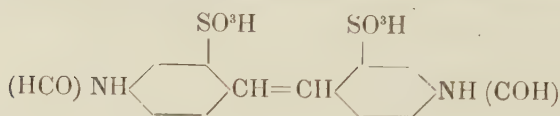
I. 0,3105 gr. de substance ont donné 0,3757 gr. de CO^2 et 0,0574 gr. de H^2O .

II. 0,5480 gr. ont donné 0,2510 gr. de $BaSO^4$.

Trouvé : $C = 33,00 \%$, $H = 2,07 \%$, $Ba = 26,95 \%$.

Calculé pour : $C^{14}H^{10}O^8S^2Ba$: $C = 33,09 \%$, $H = 1,99 \%$, $Ba = 27,07 \%$

7. Acide p-p'-diformyl-diamino-stilbène-o-o'-disulfonique.



Nous avons réussi la formylation des deux groupes aminés, par l'acide formique à 100 %, en présence du formiate de soude, d'après le procédé indiqué dans la première partie de ce travail (formylation de l'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique).

On dissout 37 gr. d'acide diamino-stilbène-disulfonique dans 220 cm³ d'une solution à 50 % de carbonate de soude et on évapore à sec. On recristallise une fois dans l'eau, et le produit contenu est séché soigneusement à 130°. D'autre part on dissout 20 gr. de formiate de soude pur et bien séché, dans 200 gr. d'acide formique à 100 %, qui se trouve dans un ballon.

Dans cet acide chauffé à l'ébullition, on introduit peu à peu les 42 gr. de sel disodique de l'acide diamino-stilbène-disulfonique, en poudre blanche absolument sèche. On agite de temps en temps. La suspension prend bientôt une couleur rouge, et après six heures d'ébullition, au réfrigérant ascendant, la teinte vire de l'orangé au blanc-gris jaunâtre. On évapore à moitié, on refroidit et on essore le précipité sur un filtre en coton. Le produit est desséché dans l'obscurité, à la température ordinaire, ou dans le vide sur la potasse caustique. Ensuite ce produit orangé est cristallisé dans l'eau bouillante, il devient blanc, et précipite avec de l'eau de cristallisation.

Séché à 130°, il est cristallin, blanc, très sensible à la lumière, c'est-à-dire phototrope. Sous l'action des rayons violets, il devient rouge.

Eau de cristallisation :

0,6200 gr. de substance desséchée à l'air ont perdu : 0,0569 H²O.

Trouvé : $\text{H}^2\text{O}=9,18\%$.

Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^8\text{S}^2\text{Na}^2 + 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$: $\text{H}^2\text{O}=9,09\%$.

Analyses du produit desséché à 130° :

I. 0,2895 gr. de substance ont donné : 0,4325 gr. de CO^2 et 0,0683 gr. de H^2O .

II. 0,3954 gr. ont dégagé $20,1\text{ cm}^3$ d'azote, mesuré à 15° , sous $\text{Ho}=744,5\text{ mm}$.

III. 0,4201 gr. ont donné 0,1266 gr. de Na^2SO^4 .

D'où trouvé : $\text{C}=40,75\%$, $\text{H}=2,64\%$, $\text{N}=5,90\%$, $\text{Na}=9,76\%$.

Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{Na}^2$: P. M. 470,25 $\text{C}=40,83\%$, $\text{H}=2,56\%$, $\text{N}=5,96\%$, $\text{Na}=9,78\%$.

Le sel disodique est très soluble dans l'eau chaude, plus soluble que le dérivé diacétylé. Il n'est plus diazotable. Les alcalis et les acides forts le saponifient et précipitent l'acide diamino-stilbène-disulfonique.

Sels :

L'acétate d'aniline précipite au bout d'une heure de magnifiques cristaux pointus, de couleur jaune clair.

Le chlorure de potassium donne un précipité blanc, micro-cristallin, et le sulfate de magnésium, des cristaux longs, insolubles.

Le chlorure de baryum donne le sel de baryum, légèrement jaune, soluble dans l'eau chaude. Desséché à 130° , c'est un produit blanc, légèrement grisâtre.

Analyse du produit sec :

0,3008 gr. de substance ont donné 0,1257 gr. de BaSO^4 . Soit $\text{Ba}=24,59\%$.

Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{Ba}$. : $\text{Ba}=24,47\%$.

Le sulfate de cuivre donne un sel vert-jaune, cristallin, soluble à chaud. Séché à 130° , il augmente de volume et devient jaune.

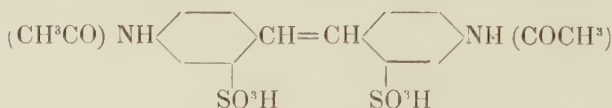
Analyse :

0,3540 gr. ont donné 0,0587 gr. de CuO .

Trouvé : $\text{Cu}=13,25\%$.

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^8\text{N}^2\text{S}^2\text{Cu}$. $\text{Cu}=13,03\%$.

8. Acide p-p'-diacétyl-diamino-stilbène-o.o'-disulfonique.



L'acide diamino-stilbène-disulfonique fut acétylé par la même méthode que l'acide nitro-amino-stilbène-disulfonique. On agite à 40° la solution aqueuse du sel disodique de l'acide avec l'anhydride acétique (1).

37 gr. d'acide diamino-stilbène-disulfonique sont dissous dans 110 cm³ d'une solution à 10 % de carbonate de soude et 150 cm³ d'eau distillée.

On monte à 40° et, en agitant énergiquement, on ajoute, d'un seul coup, 30 cm³ d'anhydride acétique.

La température monte vers 45° et il se forme rapidement un précipité blanc légèrement rosé. On laisse refroidir et on essaye au diazotable. On filtre, on lave à l'eau froide et on recristallise dans 300 cm³ d'eau bouillante; par refroidissement, on obtient de fines aiguilles blanches: séchées, elles se colorent à la lumière en rose (phototropes) (2). Le produit est plus facilement soluble dans l'eau que l'acide non acétylé.

Le produit ainsi isolé représente le sel disodique de l'acide diacétyl-diamino-stilbène-disulfonique: c'est un corps incolore, soluble dans 10 parties d'eau bouillante. Il n'est pas diazotable; cristallin il précipite de ses solutions concentrées en masse blanche volumineuse. Les acides et les alcalis forts le saponifient rapidement. Desséché à 130°, il fut analysé.

Analyses :

I. 0,2853 gr. de substance ont donné 0,4523 gr. de CO² et 0,0841 gr. de H²O.

II. 0,3015 gr. ont donné 0,0871 gr. de Na²SO⁴.
D'où trouvé : C=43,23 %, H=3,30 %, Na=9,35 %.

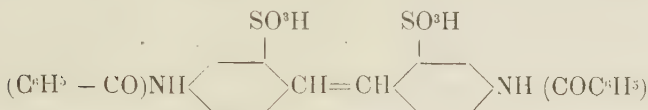
(1) Voir aussi BENDER-SCHULZ, *Bull.*, t. XLVIII, p. 191 (1887).

(2) STOBBE-MALLISON, *Ber.*, t. XLVI, p. 1226 (1913).

Calculé pour $C^{18}H^{16}O^8N^2S^2Na^2$: C=43,35 %, H=3,24 %, Na=9,23 %

L'acétate de la phénylhydrazine donne au bout de deux heures un précipité jaune, soluble.

9. Acide p-p'-dibenzoyl-diamino-stilbène-o.o'-disulfonique.



La benzoylation des deux groupes aminés a été effectuée d'après la méthode de SCHOTTEN-BAUMANN.

37 gr. d'acide diamino-stilbène-disulfonique sont dissous dans 110 cm³ d'une solution à 10 % de Na²CO³ et 100 cc. d'eau. On ajoute 40 cm³ de lessive de soude à 30 % et 150 cm³ d'eau. Une partie du sel disodique précipite. On agite et on chauffe jusqu'à la dissolution complète du sel disodique. On laisse refroidir lentement et quand la température a baissé jusqu'à 30°, on ajoute d'un coup, dans la solution fortement agitée : 35 gr. de chlorure de benzoyle (fraîchement distillé; on emploie un excès de 1/5). Le ballon renfermant la solution est souvent secoué à la main, pendant 4 heures. Le sel disodique du produit benzoylé précipite peu à peu, en masse volumineuse, et la teinte de la suspension vire vers le jaune orangé. On laisse reposer jusqu'à la disparition de l'odeur désagréable du chlorure de benzoyle. On essore et on lave soigneusement.

Ensuite le produit jaune-orangé fut deux fois recristallisé dans l'eau.

Observation. — Si l'on ne prend que 25 cm³ de lessive de soude à 30 %, on obtient le sel monosodique du dérivé dibenzoylé.

Le produit obtenu fut séché à 130°. C'est une poudre blanc-jaune, très légère, peu soluble dans l'eau, cristalline et d'un aspect fibreux sous le microscope. Les solutions aqueuses sont légèrement jaunes. Le corps obtenu représente

le sel disodique de l'acide dibenzoyl-diamino-stilbène-disulfonique.

Les groupes benzoyles ont été identifiés d'après la méthode de MEYER-HARTMANN.

Eau de cristallisation :

0,8490 gr. de substance ont perdu à 130° : 0,0993 d'eau.
Trouvé : 11,70 % d'H²O.

Calculé pour $C^{28}H^{20}O^8N^2S^2Na^2 + 4\frac{1}{2}H^2O$: H²O=11,52 %.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,4012 gr. de substance ont donné 0,7926 gr. de CO²
et 0,1180 gr. H²O.

II. 0,5033 gr. ont dégagé 19,1 cm³ d'azote, à 23° et sous
Ho=760,2 mm.

III. 0,3898 gr. ont donné 0,0864 gr. de Na²SO⁴.

D'où trouvé : C=53,88 %, H=3,29 %, N=4,38 %, Na=7,18 %.

Calculé pour $C^{28}H^{20}O^8N^2S^2Na^2$: C=53,99 %, H=3,24 %, N=4,50 %, Na=7,39 %

Sels :

Les chlorures de potassium, baryum et cuivre, donnent des sels incolores, insolubles.

L'acétate d'aniline précipite un sel légèrement jaune, qui cristallise en petits prismes minces, très légers. Il fut analysé, après dessiccation à 130°.

Analyse :

0,3604 gr. de substance ont donné 18,4 cm³ d'azote, mesurés à 18° sous Ho = 758,8 mm.

Trouvé : N=5,98 %.

Calculé pour $C^{34}H^{27}O^8N^3S^2Na$: N=5,87 %.

DEUXIÈME CHAPITRE

RUPTURE DE LA DOUBLE LIAISON

La double liaison éthylénique, grâce aux valences libres, de deux atomes de carbone non-saturés, est caractérisée par un grand nombre de réactions d'addition. Ainsi les halogènes, leurs acides, les amines, l'hydrogène, l'eau, etc., sont fixés par les corps non-saturés, ayant une double liaison. Celle-ci se comporte, envers les oxydants : comme le permanganate, l'eau oxygénée, l'azone, dans certaines conditions, en fixant un, ou plusieurs atomes d'oxygène.

L'oxydation de la chaîne éthylénique, par le permanganate en milieu aqueux, est un processus chimique en deux phases. Si cette réaction est effectuée en milieu neutre ou alcalin, en solution étendue et à froid, le résultat final est presque toujours la scission de la double-liaison, avec formation d'aldéhydes.

Il y a, par conséquent, addition d'un atome d'oxygène à chacun des deux carbones.

Mais le mécanisme de la réaction n'est pas tout à fait aussi simple. L'eau joue dans ce cas un rôle essentiel : elle participe à l'oxydation, et l'étude de cette réaction a montré que, avant d'aboutir à la scission de la molécule, il y a addition de deux groupes hydroxyles, fournis par l'eau. Dans ces conditions, le rôle de l'oxydant est plutôt celui de fixer l'hydrogène libéré.

Les premiers essais d'oxydation de la double liaison ont été faits par TANATAR, en 1879, sur l'acide fumarique. Il réussit, au moyen de deux molécules et demie de permanganate, sur une molécule d'acide, à fixer deux groupes hydroxyles. Un an plus tard, KEKULÉ et ANSCHUTZ ⁽¹⁾

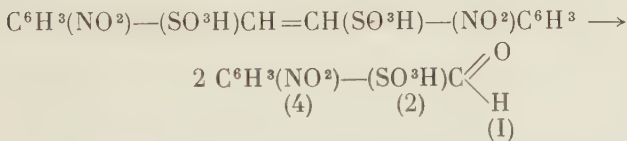
(¹) TANATAR, *Ber.*, t. XII, p. 2293 (1897); KEKULÉ-ANSCHUTZ, *Ber.*, t. XIII, p. 2150 (1880), t. XIV, p. 713 (1881).

Les travaux de REGEL ⁽¹⁾ et plus tard de NEUBERG, vinrent à l'appui de cette hypothèse. L'oxydation de la double liaison fut ainsi de grande importance pour déterminer la constitution des terpènes.

L'application de l'oxydation de la liaison éthylnique du stilbène revient à FRIEDLÆNDER. Il se produisit à ce sujet un incident curieux et peu connu. Dans sa demande de brevet allemand (Anmeldung F. 9906 du 1^{er} Mai 1897), FRIEDLÆNDER oxyde par le permanganate le Jaune Direct qui résulte de la réaction de la soude sur l'acide p-nitro-toluène-sulfonique et considère le produit obtenu comme étant la p-nitro-o-sulfo-benzaldéhyde.

Or GREEN et WAHL ⁽²⁾, qui venaient de découvrir le vrai acide dinitro-stilbène-disulfonique, obtinrent, par oxydation de celui-ci, la véritable p-nitro-o-sulfo-benzaldéhyde, différente de celle de FRIEDLÆNDER qui n'en était pas. Cette réaction fut brevetée et la demande de brevet de FRIEDLÆNDER fut annulée.

L'acide dinitro-stilbène-disulfonique, à l'état de sel disodique fut oxydé à froid, par la quantité théorique de permanganate. Ainsi GREEN et WAHL obtinrent l'aldéhyde benzoïque p-nitro-o-sulfonée, qu'ils ont caractérisée par sa phényl-hydrazone.



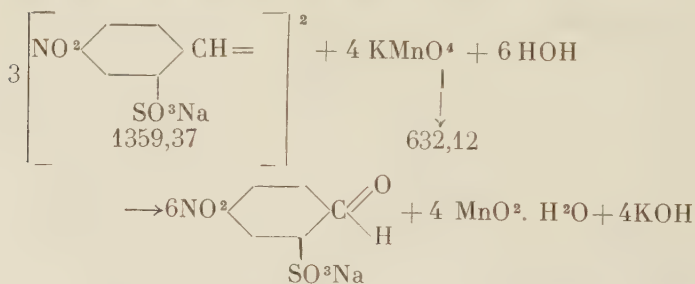
La réaction se passe en milieu alcalin, et l'oxydation par le permanganate est rapide au début et plus lente vers la fin.

⁽¹⁾ REGEL, *Ber.*, t. XX, p. 414 (1887); NEUBERG, *Biochem. Ztschr.*, t. LXVII, p. 71 (1914).

⁽²⁾ GREEN-WAHL, *Ber.*, t. XXX, p. 3100 (1897); GREEN, *Journ. Chem. Soc. London*, t. LXXXV, p. 1424 (1904), t. XCIII, p. 1721 (1908); LEWINSTEIN, *br. all.* 115410, 117540. *Fiedl.* VI p. 128 et p. 254 (1898); LEWINSTEIN, *br. all.* 119163, 119878. *Fiedl.* VI p. 130 (1898), *br. angl.* 21968 (1897); GEIGY, *br. all.* 86874 et 89837. *Fiedl.* t. IV, p. 137 et p. 184 (1896); HOUBEN-WEYL, *Methoden der organ. Chemie*, t., II, p. 127.

LEWINSTEIN appliqua la même réaction à d'autres dérivés du stilbène-o.o'-disulfonique. Ainsi il oxyda le dérivé para-dichloro- (br. all. 117.540), l'acide diamino-stilbène disulfonique (br. all. 119.878) et l'acide stilbène-o.o'-disulfonique même ⁽¹⁾; mais les aldéhydes benzoïques ortho-sulfonées obtenues ne furent pas isolées. Elles furent directement transformées en colorants, par condensation avec les amines aromatiques et n'ont pas été autrement décrites. De cette manière, on ne pouvait pas se rendre compte si, en oxydant par la quantité théorique de permanganate, le rendement en aldéhydes benzoïques était le meilleur.

La réaction d'oxydation de l'acide dinitro-stilbène-disulfonique ne se passe quantitativement, suivant l'équation :



que dans certaines conditions. Il faut notamment opérer en solution très diluée à 5 % environ et froide : si ces précautions sont négligées, et surtout si la solution est concentrée, la quantité de permanganate utilisée ne correspond plus exactement à la quantité théorique.

L'oxydant, en tombant dans la solution du dérivé stilbénique, est immédiatement décoloré et la liqueur prend une teinte brune par suite de la formation de MnO_2 colloïdal.

Vers la fin, il arrive que MnO_2 se sépare brusquement en

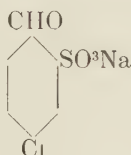
(¹) Br. all. 119163. BENDER, *Ber.*, t., XIX p. 3236 (1886), br. all. 106931 (LEWINSTEIN); GNEHM-SCHNELE, *Bull.*, t. XX, p. 341 (1898); BEILSTEIN, *Erg. Bd III*, p. 16-20; ELBS-HORMANN, loc. cit. BOTTINGER, *Ann.*, t. 191, p. 24 (1878). Voir aussi les brevets allemands 88952 (A.G. F.A.) et 107918.

flocons bruns, sinon il suffit de chauffer légèrement. On constate si la solution est incolore ou rose : dans ce cas il y a un excès de permanganate, dans le cas contraire on en rajoute goutte à goutte. Finalement, on en filtre un peu sur un petit filtre et on examine le filtrat.

Les aldéhydes ainsi obtenues ont été purifiées, analysées et la fonction aldéhyde, caractérisée par quelques dérivés, oxime, hydrazone, phenylhydrazone, para-nitro-phénylhydrazone, semi-carbazone.

PRÉPARATION DES BENZALDÉHYDES SUBSTITUÉES

1. Benzaldéhyde-para-chloro-ortho-sulfonate de sodium.



On dissout 27,19 gr. (3/50 mol.) de dichloro-stilbène-disulfonate de soude dans 500 cm³ d'eau, on refroidit à 0° et on y laisse couler, en agitant vigoureusement, 16,85 gr. de permanganate de potasse dissous dans 400 cm³ d'eau.

L'oxydant, également froid, coule goutte à goutte pendant 3 heures.

Ensuite, on élève la température à 40° pour coaguler le bioxyde de manganèse, qu'on essore. La liqueur incolore, ou légèrement jaune, est neutralisée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué. On concentre dans le vide, jusqu'à ce que le volume atteigne 50 cm³. Par refroidissement, le sel de sodium de l'aldéhyde précipite, en masse blanche, cristalline. On essore et recristallise deux fois dans l'eau et sèche dans le dessiccateur, sur acide sulfurique concentré.

Eau de cristallisation :

0,2631 gr. de substance, séchés à 130°, ont perdu 0,0178 gr. d'eau.

D'où trouvé : $H^2O=6,76\%$.

Calculé pour $C^7H^4O^4ClSNa + H^2O$: $H^2O=6,91\%$.

Analyses du produit séché à 130° :

I. 0,4015 gr. de substance ont donné 0,2358 gr. de $AgCl$.

II. 0,3850 gr. ont donné 0,1135 gr. de Na^2SO^4 .

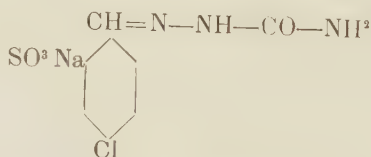
D'où trouvé : $Cl=14,53\%$, $Na=9,55\%$.

Calculé pour : $C^7H^4O^4ClSNa$: $Cl=14,62\%$, $Na=9,48\%$.

Le sel de sodium de l'o-sulfo-p-chlorobenzaldéhyde est un produit très soluble dans l'eau, un peu moins soluble que l'aldéhyde para-nitrée ou para-amino-acétylée correspondante. Précipite en très beaux cristaux longs, légèrement jaunes.

Nous avons préparé plusieurs produits de caractérisation de cette benzaldéhyde-o-sulfo-para-chlorée.

a) *Semi-carbazone :*



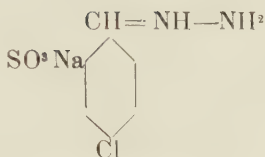
On chauffe quelques minutes la solution concentrée de 5 gr. de benzaldéhyde substituée avec une solution concentrée contenant : 3,5 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide, et 2,0 gr. d'acétate de sodium, puis on laisse cristalliser. Au bout d'une demi-heure, le produit se dépose en cristaux incolores. La semi-carbazone obtenue est soluble dans l'eau chaude seulement : elle fut recristallisée et analysée :

I. 0,1781 gr. de substance ont dégagé 21,6 cm^3 d'azote, à 25° et $Ho=758$ mm.

D'où trouvé : $N=13,89\%$.

Calculé pour $C^8H^7O^4N^3ClSNa$: P.M. 299,61, $N=14,03\%$.

b) *Hydrazone* :



5 gr. d'ortho-sulfo-para-chloro-benzaldéhyde, dans 15 cm³ d'eau, sont chauffés avec une solution concentrée de 2 gr. de sulfate d'hydrazine.

L'hydrazone cristallise en aiguilles jaune-clair, extrêmement fines, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles à froid.

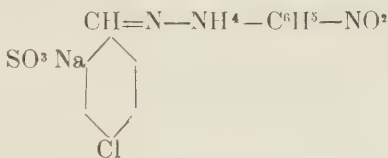
Analyse :

0,2753 gr. de substance ont dégagé 26,8 cm³ d'azote à 23° et Ho=756,5 mm.

D'où trouvé : N=11,18 %.

Calculé pour C⁷H⁶O³N²ClSNa : P.M. 256,6, N=10,92 %.

c) *p-Nitro-phényl-hydrazone* :



On traite la solution neutre d'une molécule d'ortho-sulfo-para-chloro-benzaldéhyde, par la solution d'une molécule et demie du chlorhydrate, ou de l'acétate de para-nitro-phényl-hydrazine. On obtient des cristaux orangés, solubles dans l'eau bouillante, et teignant la laine en orangé.

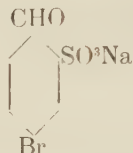
Analyse :

0,2154 gr. ont dégagé 20,4 cm³ d'azote mesurés à 22° et sous Ho=762,0 mm.

D'où trouvé : N : 11,01 %.

Calculé pour C¹³H⁹O⁵N³SClNa, N=11,13 %.

2. Benzaldéhyde-*p*-bromo-*o*-sulfonate de sodium.



32,52 gr. de dibromo-stilbène-disulfonate de soude dissous dans 500 cm³ d'eau furent oxydés par 16,85 gr. de permanganate de potasse, dissous dans 400 cm³ d'eau.

L'oxydant coule régulièrement à 0° pendant trois heures dans la solution orangée, fortement agitée. Quand tout le permanganate est introduit, on fait passer un courant de CO² dans la solution; on monte à 40° et on essore le bioxyde de manganèse coagulé. La liqueur, neutralisée à l'acide chlorhydrique dilué, fut évaporée dans le vide, jusqu'à ce que le volume atteignit 100 cm³. L'aldéhyde substituée précipite, en masse jaune clair: on obtient ainsi un produit cristallin, très soluble dans l'eau. Ses solutions aqueuses sont jaunes. Il fut purifié par cristallisation et analysé :

Eau de cristallisation :

1,0443 gr. desséchés à 130° ont perdu 0,0606 gr. H²O.

D'où trouvé : H²O=5,80 %.

Calculé pour C⁷H⁴O⁴BrSNa + H²O : H²O=5,91 %.

Analyse (du produit sec) :

I. 0,4250 gr. de substance ont donné 0,2789 gr. de AgBr.

II. 0,2954 gr. ont donné : 0,0753 gr. de Na²SO⁴.

D'où trouvé : Br=27,93 %, Na=8,25 %.

Calculé pour C⁷H⁴O⁴BrSNa : P.M. 287,02, Br=27,85 %, Na=8,01 %.

Dérivés de caractérisation. — a) p-Nitro-phényl-hydrazone.

Préparation identique à celle de l'aldéhyde chlorée. On obtient un produit orangé, cristallin, soluble dans l'eau chaude.

Analyse :

0,3685 gr. ont dégagé 31,3 cm³ d'azote, mesurés à 19° et sous Ho=754,0 mm.

D'où trouvé : N=9,85 %.

Calculé pour C¹³H⁹O⁵N³BrSNa : N=9,96 %.

b) *Semi-carbazone.*

Par action du chlorhydrate de semi-carbazide, en présence d'acétate de soude, nous avons obtenu de très beaux cristaux incolores, fines aiguilles légères, solubles à chaud seulement.

Analyses :

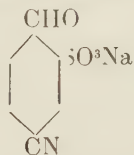
0,2016 gr. de substance ont dégagé 21,1 cm³ d'azote mesurés à 20° et Ho=753,5 mm.

D'où trouvé : N=12,09 %.

Calculé pour C⁸H⁷O⁴N³BrSNa : N=12,21 %.

Le chlorhydrate d'hydroxyl-amine donne au bout de deux jours des cristaux jaunes.

3. **Benzaldéhyde-p-cyano-o-sulfonate de sodium.**



26,052 grammes de dicyano-stilbène-disulfonate de soude furent dissous dans 500 cm³ d'eau et oxydés par 16,85 gr. de permanganate, dans des conditions identiques à celles employées pour les corps précédents. Après évaporation dans le vide, on obtint une solution visqueuse, qu'il est impossible de faire cristalliser. Nous avons alors simplement desséché cette masse rouge dans le vide, et nous avons isolé ainsi un produit jaune, amorphé, renfermant 10 % de sulfate de potassium. C'est un corps très soluble dans l'eau : solutions orangées.

Cette benzaldéhyde substituée fut caractérisée par sa semi-carbazone et par sa p-nitro-phényl-hydrazone.

a) *Semi-carbazone* :

La solution, renfermant environ 6 gr. d'o-sulfo-p-cyano-benzaldéhyde, fut traitée à chaud par la solution de 3,5 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 2 gr. d'acétate de soude. Nous avons isolé un produit jaune-clair, cristallin, soluble dans l'eau chaude.

Analyses :

0,1688 gr. de ce produit ont dégagé 27,7 cm³ d'azote, à 19° et Ho=755,2 mm.

D'où trouvé : N=19,08 cm³.

Calculé pour C⁹H⁷O⁴N⁴SNa : N=19,31 %.

b) *p-Nitro-phényl-hydrazone*.

On obtient par précipitation au chlorhydrate de p-nitro-phényl-hydrazine, un produit orangé, micro-cristallin. Il précipite de ses solutions chaudes en masse rouge, d'aspect amorphe, très peu soluble.

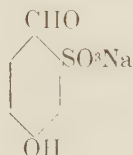
Dosage de l'azote :

0,2106 gr. de substance ont dégagé 27,0 cm³ d'azote, mesurés à 14°, sous Ho=752,2 mm.

D'où trouvé : N=15,09 %.

Calculé pour C¹⁴H⁹O⁵N⁴SNa : N=15,22 %

4. Benzaldéhyde-p-oxy-o-sulfonate de sodium.



23,70 gr. (6/100 mol.) de sel monosodique de l'acide dioxy-stilbène-disulfonique furent dissous dans 500 cm³ d'eau renfermant 3,3 gr. de carbonate de soude.

La solution brune fut oxydée par 16,85 gr. de permanganate dissous dans 400 cm³ d'eau, exactement dans les mêmes conditions que les autres dérivés stilbéniques.

La liqueur contenant la benzaldéhyde substituée fut évaporée dans le vide jusqu'au volume de 100 cm³. En y ajoutant 30 cm³ d'alcool, on précipite une grande partie des impuretés inorganiques. On filtre et on évapore à sec dans le vide la liqueur brune.

Comme dans le cas précédent, l'aldéhyde ne cristallise pas. Nous avons obtenu ainsi un produit brun renfermant 15 % de sulfates de soude et potassium. Il est excessivement soluble dans l'eau : solution brune. Ne pouvant pas l'isoler à l'état pur, ce corps fut caractérisé par sa p-nitro-phényl-hydrazone, produit rouge-orangé, qui précipite en masse rouge-orange, d'aspect amorphe. Très soluble dans l'eau, cette hydrazone fut purifiée par reprécipitation dans un mélange alcool-eau.

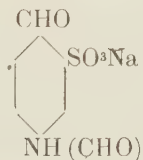
Dosage de l'azote :

0,2005 gr. de substance ont dégagé 19,5 cm³ d'azote à 15° et sous Ho = 762,4 mm.

D'où trouvé : N=11,56 %.

Calculé pour C¹³H¹⁰O⁶N³SNa : N=11,70 %.

5. Para-formyl-amino-benzaldéhyde-o-sulfonate de sodium.



28,22 gr. de diamino-stilbène-disulfonate de soude diformylé furent dissous dans 500 cm³ d'eau et oxydés par 16,85 gr. de permanganate dissous dans 400 cm³ d'eau.

On opère à 0°, et la réaction dure quatre heures.

Libérée du bioxyde de manganèse, la solution incolore fut neutralisée et concentrée dans le vide à un volume

réduit. Par refroidissement, un produit blanc précipite : il est essoré et recristallisé. C'est un corps cristallin, soluble à chaud seulement. Il est moins soluble que les para-chloro-para-bromo- ou para-oxy-benzaldéhydes ; mais il est plus soluble que l'aldéhyde para-acétylée. De ses solutions saturées, il précipite en cristaux.

Analyse :

0,4008 gr. de substance ont donné 0,1149 gr. de Na^2SO^4 .

Trouvé : $\text{Na}=9,28\%$.

Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^5\text{NSNa}$: $\text{Na}=9,16\%$.

Produits de caractérisation. — a) Semicarbazone :

C'est un produit incolore qui cristallise en longs prismes, solubles dans l'eau bouillante.

Analyse :

0,1702 gr. ont dégagé $26,6\text{ cm}^3$ d'azote à 20° et sous $\text{Ho}=755,0\text{ mm}$.

D'où trouvé : $\text{N}=18,09\%$.

Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^9\text{O}^5\text{N}^4\text{SNa}$: $\text{N}=18,18\%$.

b) p-Nitro-phényl-hydrazone :

Obtenue par précipitation par l'acétate de la p-nitro-phényl-hydrazine. Produit rouge-orangé, soluble à chaud. Donne des solutions gélatineuses rouges.

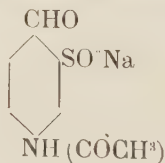
Analyse :

0,1965 gr. de substance ont dégagé $24,0\text{ cm}^3$ d'azote, mesurés à 13° sous $\text{Ho}=749\text{ mm}$.

Trouvé : $\text{N}=14,37\%$.

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{O}^6\text{N}^4\text{SNa}$: $\text{N}=14,51\%$.

6. Para-acétylamino-benzaldéhyde-o-sulfonate de sodium.



29,94 gr. de diamino-diacétyl-stilbène-disulfonate de soude furent dissous à chaud dans 600 cm³ d'eau, et la solution refroidie à 5°. Une partie du produit commence à précipiter, car il est peu soluble à froid. Cette suspension blanche est oxydée pendant 4 heures avec la solution de 16,85 gr. de permanganate de potasse. On agite vigoureusement pendant tout le temps de la réaction. Ensuite, la solution, essorée à 40° et neutralisée, est concentrée dans le vide, jusqu'à la précipitation d'un produit blanc, léger. C'est le sel sodique de la benzaldéhyde para-amino-acétylée, qui cristallise en aiguilles courtes, peu solubles à froid et très solubles dans l'eau chaude. Il montre toutes les réactions caractéristiques des aldéhydes.

Eau de cristallisation :

0,5950 gr. perdent à 130° : 0,0205 gr. d'eau.

Trouvé : H²O=3,44 %.

Calculé pour C⁹H⁸O⁵NSNa+1/2 H²O : H²O=3,29 %.

Analyses :

0,3104 gr. de substance ont donné 0,4595 gr. de CO² et 0,0863 gr. de H²O.

Trouvé : C=40,38 %, H 3,11 %.

Calculé pour C⁹H⁸O⁵NSNa : C=40,73 %, H=3,04 %.

a) *Oxime :*

On ajoute dans la solution concentrée de 5 gr. de benzaldéhyde substituée, 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 2,5 gr. de bicarbonate de soude. On chauffe, puis on laisse refroidir. On obtient un précipité blanc, peu soluble à froid, mais soluble à chaud, qui cristallise en prismes pointus, incolores.

Recristallisé, il fut analysé :

Analyse :

0,2865 gr. ont dégagé 24,3 cm³ d'azote, mesurés à 19°, sous Ho=747,1 mm.

Trouvé : N=9,89 %.

Calculé pour C⁹H⁹O⁵N²SNa : N=10,00 %.

b) *p*-Nitro-phényl-hydrazone :

Produit rouge orangé, cristallin, soluble à chaud. Teint la laine en orangé.

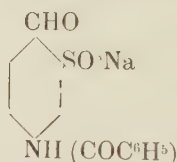
Analyse :

0,2055 de substance ont dégagé 24,4 cm³ d'azote à 15° et Ho = 747,7 mm.

Trouvé : N=13,85 %.

Calculé pour C¹⁵H¹³O⁶N⁴SNa : N=14,00 %.

7. Para-benzoylamino-benzaldéhyde-o-sulfonate de sodium.



18,66gr. de diamino-stilbène-disulfonate de soude dibenzoylé furent dissous dans 300 cm³ d'eau chaude, et la solution fut refroidie à 0°. La suspension blanche, bien agitée, fut soumise pendant 3 heures à l'oxydation par 8,43 gr. de permanganate dissous dans 200 cm³ d'eau.

La liqueur, libérée du manganèse, est neutralisée et concentrée dans le vide. Quand le volume atteint 200 cm³ environ, un précipité blanc, volumineux, se dépose peu à peu. On essore et recristallise dans l'eau. Produit peu soluble dans l'eau froide. Se présente en cristaux jaunes. Solution aqueuse : jaune-clair.

Eau de cristallisation :

0,5441 gr. de substance ont perdu à 130° : 0,0667 gr. H²O.

Trouvé : H²O=12,26 %.

Calculé pour C¹⁴H¹⁰O⁵NSNa + 2.1/2 H²O : H²O=12,10 %.

Dosage du sodium (produit séché à 130°) :

0,3502 gr. ont donné 0,0773 gr. Na²SO⁴.

Trouvé : Na=7,15 %.

Calculé pour C¹⁴H¹⁰O⁵NSNa : Na=7,03 %.

Caractérisation. — a) *p*-Nitro-phényl-hydrazone :

Par réaction de la para-nitro-phényl-hydrazine, on obtient un produit jaune, insoluble, cristallin.

Analyse :

0,2010 gr. ont dégagé 21,2 cm³ d'azote, mesurés à 23° et sous Ho=744,1 mm.

D'où trouvé : N=11,91 %.

Calculé pour C²⁰H¹⁵O⁶N⁴SNa : N=12,07 %.

b) *Semi-carbazon* :

Le semi-carbazon précipite en flocons blancs. Produit micro-cristallin incolore.

Analyse :

0,2123 gr, ont dégagé 26,6 cm³ d'azote, mesurés à 22°, sous Ho=744,8 mm.

Trouvé : N=14,21 %.

Calculé pour C¹⁵H¹³O⁵N⁴SNa : N=14,45 %.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine donne au bout de deux jours un précipité incolore, très soluble, qui, desséché, prend une teinte vert-jaune.

8. Benzaldéhyde-*p*-iodo-*o*-sulfonate de sodium.

19,08 gr. de diiodo-stilbène-disulfonate de soude furent oxydés par 8,43 gr. de permanganate. Mais, au fur et à mesure que la solution du permanganate entre dans la solution du dérivé stilbénique, une odeur d'iodoforme se dégage et la solution jaune devient brun-rougeâtre.

Quand tout l'oxydant est consommé, on monte à 40° et on essore l'oxyde de manganèse : mais, au moment où on neutralise par l'acide chlorhydrique, tout l'iode qui se trouvait dans les noyaux stilbéniques, précipite. La solution filtrée et concentrée dans le vide est brun-noir; elle n'abandonne point de produit cristallin. La para-nitro-phényl-hydrazine précipite une hydrazone d'aspect amorphe, qui

ressemble beaucoup à celui de la benzaldéhyde para-hydroxylée. Il est possible que pendant la réaction d'oxydation, l'iode ait été remplacée par un groupe hydroxyle.

9. Benzaldéhyde-p-nitro-o-sulfonate de sodium.

Ce produit fut obtenu en oxydant la solution de 14,22 gr. (3/100 mol.) de dinitro-stilbène-disulfonate de soude, par la solution contenant 8,43 gr. de KMnO_4 dans 200 cm^3 d'eau. Nous avons procédé comme dans le cas de l'aldéhyde para-chlorée.

Le sel sodique de la benzaldéhyde-p-nitro-o-sulfonique fut isolé : cristaux incolores, solubles dans l'eau chaude (voir aussi *Zentralblatt* : 1900, II, 1091).

Analyse :

0,3904 gr. de ce produit ont donné 0,1103 gr. de Na_2SO_4 , soit : $\text{Na}=9,15 \%$.

Calculé : $\text{Na}=9,09 \%$.

Hydrazone :

Prismes jaune-clair, peu solubles, légèrement orangés, très peu solubles dans l'eau froide.

Analyse :

0,2460 gr. de substance ont dégagé $33,7 \text{ cm}^3$ d'azote à 21° et $\text{Ho}=753,0 \text{ mm}$.

Trouvé : $\text{N}=15,76 \%$.

Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{SNa}$: $\text{N}=15,73 \%$.

La p-nitro-phényle-hydrazone est un produit orangé, cristallin, soluble à chaud, teignant la laine en orangé.

10. Benzaldéhyde-p-amino-o-sulfonate de sodium.

Dans ce cas, le permanganate agit en même temps sur la double liaison et sur le groupe amino. Il se forme probablement des intermédiaires azoïques, car on obtient un produit rouge, peu soluble à froid.

Les solutions aqueuses donnent des précipités orangés, avec l'hydroxyle-amine et la nitro-phényl-hydrazine.

Un sel de calcium a été isolé par Lewinstein (*Zentralbl.*, 1901, I, 1073).

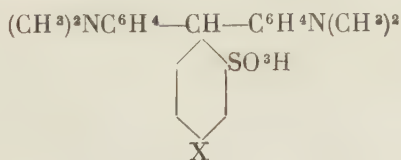
TROISIÈME CHAPITRE

CONDENSATION DES ALDÉHYDES BENZOÏQUES SUBSTITUÉES AVEC LA DIMÉTHYL-ANILINE, ET OXYDATION DES LEUCO-DÉRIVÉS QUI EN RÉSULTENT

Généralités.

Les travaux de Suais et de Sandmeyer, publiés simultanément, ont montré que les groupements substitués en ortho par rapport au carbone central exercent sur les propriétés des colorants du triphénylméthane une action remarquable. Ainsi l'introduction du groupe sulfonique en ortho fait virer la nuance vers le bleu en même temps qu'il augmente notablement la solidité du colorant, vis-à-vis des agents alcalins. Or, toutes les aldéhydes obtenues par l'oxydation des acides stilbène-disulfoniques p-substitués des chapitres précédents renferment précisément deux groupes sulfoniques en ortho; seul le substituant en para est variable.

Les colorants du triphénylméthane dérivés de ces aldéhydes ont été mentionnés dans les brevets. Il était intéressant de se rendre compte des variations qu'apporte dans la nuance la substitution en para de la fonction aldéhydique de divers groupements atomiques. C'est dans ce but que ces aldéhydes ont été condensées avec la diméthylaniline, ce qui a fourni des acides leuco-sulfoniques de formule générale:



Dans laquelle $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{OH}, \text{NO}^2, \text{NH}(\text{COH})$
 $\text{NH}(\text{COCH}^3), \text{NH}(\text{COC}^6\text{H}^5).$

Condensation :

La condensation d'une molécule de benzaldéhyde substituée avec deux molécules de diméthyl aniline fut effectuée en milieu chlorhydrique, à l'ébullition, pendant 18 heures. Nous avons pris un léger excès d'amine tertiaire aromatique et 2/3 seulement de la quantité théorique d'acide chlorhydrique.

Les aldéhydes contenant, en position para, un résidu saponifiable par les acides minéraux, furent condensées au moyen du chlorure de zinc. Le carbone auquel est rattaché la fonction aldéhyde devient le carbone central de la nouvelle molécule, et grâce au groupe sulfo, placé en position ortho, ces produits donnent ensuite par oxydation, des colorants solides aux alcalis (peut-être par formation d'un anhydre interne entre le groupe SO^3H et OH).

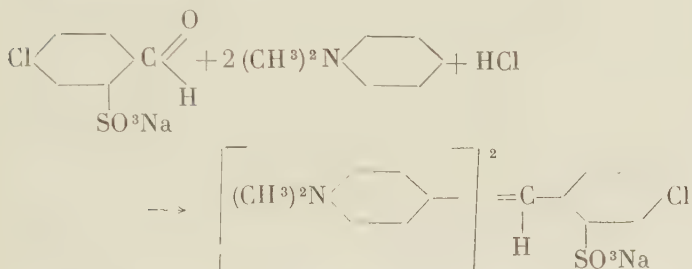
Oxydation :

On dissout la leuco-base dans la quantité calculée d'acide chlorhydrique, qui se trouve dilué dans suffisamment d'eau, pour donner une solution à environ 1 % de leuco-dérivé. On refroidit à 0° et, en agitant vigoureusement, on y fait entrer d'un seul coup la quantité calculée de bioxyde de plomb, frais (en pâte à 10 %, déterminée d'après la réaction, soit d'après les essais colorimétriques comparatifs). En même temps que l'oxydant, on ajoute de l'acide sulfurique, en quantité calculée. On monte ensuite à 40° et, après deux heures, on neutralise à l'ammoniaque. Le sulfate de plomb filtré, on évapore dans le vide ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ LEWINSTEIN, br. all. 117540, 119163, Frdl VI p. 230, 254 (1897); MOHLAU-BUCHERER, *Farbenchemisches Practicum*, p. 178 (1926); FIERZ, *Künstliche organische Farbstoffe* (1926), p. 225-238; FIERZ, *Farbenchemie* (1920), p. 191-192, p. 303; GEIGY, br. all. 94126, Frdl IV, 189; 88952 Frdl IV 133 (1896); 98321 Frdl V 207; STEINER, br. all. 154528, Frdl VII, p. 108 (1902); SCHULZ, *Tabellen*, 506.

1. Colorant de l'o-sulfo-p-chloro-Benzaldéhyde.

Condensation :



6,064 gr. (1/40 mol.) de benzaldéhyde-p-chloro-o-sulfonate de soude, dissous dans 50 cm³ d'eau, furent mélangés à 8 gr. de diméthyl-aniline et 7,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (dilué 1:1). La liqueur jaune, agitée de temps en temps, fut maintenue pendant 18 heures au réfrigérant-ascendant. A la fin elle devient incolore avec une légère nuance orangé-vert. Après refroidissement, la solution fut additionnée d'environ 8 cm³ de lessive de soude à 30 %, jusqu'à coloration rouge du papier de thiazol. L'excès d'amine aromatique fut éliminé par entraînement à la vapeur d'eau. On concentre la solution dans le vide et on laisse reposer. Le leuco, masse légèrement orangée, résineuse (huile épaisse qui se solidifie à froid), précipite. (Si nécessaire, on peut saler par le chlorure de sodium). Séché dans le vide, à 80°, ce produit fond et perd l'eau. On le purifie d'abord par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué et précipitation très lente par le carbonate de soude dilué. On sèche et pulvérise. La masse blanche micro-cristalline, qui verdit facilement à la lumière, fut analysée :

Analyse :

I. 0,4598 gr. de substance ont donné 0,1432 gr. de AgCl.

II. 0,5630 gr. de substance ont donné 0,0861 gr. de NaSO⁴

Trouvé : Cl=7,71 %, Na=4,95 %.

Calculé pour C²³H²⁴O³N²ClSNa : P.M. 466,74, Cl=7,60 %, Na=4,93 %.

Oxydation :

4,66 gr. de leuco furent dissous dans 500 cm³ d'eau à 40°. Dans la solution neutre au tournesol, énergiquement agitée, on précipite d'un seul coup le mélange de 23,92 gr. de bioxyde de plomb frais, en pâte 10 %, et 5 gr. d'acide sulfurique concentré. L'oxydation est presque instantanée et la solution, légèrement orangé-vert, devient bleu intense.

Une heure après, on monte à 80°, peu à peu, en agitant; on refroidit et on neutralise à l'ammoniaque. Le sulfate de plomb filtré, on évapore dans le vide la solution du colorant, jusqu'à un volume d'environ 50 cm³. Etant donné la quantité réduite de colorant, il ne nous a pas été possible de l'isoler sous forme de sel cristallisé; mais il précipita par refroidissement, sous la forme de sa base, masse bleu-noir et résineuse. On complète la précipitation en ajoutant un peu d'alcali dans la solution. Le produit obtenu fut filtré et séché : poudre foncée, d'un brillant métallique, très soluble dans l'eau : avec coloration bleue. Par addition d'acide, ces solutions deviennent jaunes.

Teintures sur laine et soie, en bain acide : bleu intense, légèrement vert, solide aux alcalis et au savon.

Préparation du bioxyde de plomb :

On dissout 3,312 gr. de nitrate de plomb pur ou la quantité correspondante d'acétate dans 20 cm³ d'eau, et on les traite par une solution concentrée d'hypochlorite de calcium ou de sodium, jusqu'à complète précipitation. Pour avoir un précipité fin, la réaction doit être constamment acide. On essore et lave jusqu'à disparition de la réaction du chlore; puis on ajoute de l'eau jusqu'au poids de 23,92 gr. On a ainsi une suspension contenant 2,392 gr. de PbO². (La teneur peut être contrôlée par oxydation du sel de Mohr et titrage au permanganate : FIERZ : Farbenchemie, p. 303.) On peut également oxyder le leuco, par la quantité de bioxyde de plomb déterminée par des essais colorimétriques. On prend la quantité qui donne le

bleu le plus intense. Il faut éviter un excès d'oxydant, car on obtient des quinones jaunes, au lieu du colorant.

2. Colorant de la p-bromo-o-sulfo-Benzaldéhyde.

Condensation :

7,18 gr. (1/40 mol.) de cette benzaldéhyde furent dissous dans 50 cm³ d'eau et traités pendant 18 heures, par 8 gr. de diméthyl-aniline, et 7,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dilué (1 : 1). L'excès d'amine fut éliminé après addition de la lessive de soude. Procédant comme dans le cas précédent, nous avons isolé un leuco, résineux, qui, purifié par reprecipitation à l'alcali et lavage, fut séché dans le vide. C'est une poudre presque incolore, légèrement gris verdâtre, soluble dans les acides étendus. Très peu soluble dans l'eau.

Analyses :

I. 0,3568 gr. de substance ont donné 0,1335 gr. de AgBr.

II. 0,3015 gr. ont donné 0,0427 gr. de Na²SO⁴.

Trouvé : Na 4,59 %, Br=15,93 %.

Calculé pour C²³H²⁴O³N²BrSNa : Br=15,64 %, Na=4,50 %.

Oxydation :

5,11 gr. de leuco, dissous dans 500 cm³ d'eau, furent oxydés à 40° par 1/100 de molécule de bioxyde de plomb en pâte à 10 % et en présence d'acide sulfurique. On opère de la même manière que pour le produit chloré. Nous avons isolé ainsi la base du colorant, qui fut séchée dans le vide et pulvérisée.

Poudre micro-cristalline, bleu-violet-noir, aux reflets cuivrés, rouge-violet. Très soluble dans l'eau. Solide aux alcalis. Les acides jaunissent ses solutions aqueuses. Teint la laine et la soie en nuance bleu-vert.

3. Colorant de la p-cyano-o-sulfo-Benzaldéhyde.

Condensation. — 6,67 gr. de benzaldéhyde-p-cyano-o-sulfo, impure, renfermant 15 % de sulfate de soude (dosé) furent dissous dans 50 cm³ d'eau et additionnés de 8 gr. de

diméthylaniline et 7,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (dilué 1 : 2). La condensation dure aussi 18 heures, au réfrigérant ascendant.

Suivant le procédé indiqué, nous avons isolé un dérivé leuco, que nous avons purifié par plusieurs reprecipitations au carbonate de soude très dilué. Pour éliminer l'excès d'amine, il faut éviter un excès d'alcali, pour ne pas saponifier le groupe cyano. Nous avons isolé un produit vert-clair, verdissant à la lumière, non cristallin. De ses solutions, les acides concentrés précipitent un anhydride gris insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis.

Dosage du sodium :

0,4511 gr. ont donné 0,0730 gr. Na²SO⁴.

Trouvé : Na=5,24 %.

Calculé pour C²⁴H²⁴O³N³SNa. Na=5,03 %.

Oxydation. — 4,57 gr. de ce leuco furent oxydés par 2,392 gr. de PbO², d'après le procédé indiqué. Mais avec le bioxyde de plomb on n'ajoutera qu'un gramme d'acide sulfurique concentré, car, dès que l'acide est en excès, le leuco précipite immédiatement, probablement sous la forme de son anhydride, qui est insoluble : l'oxydation n'a plus lieu, la suspension reste gris-bleu clair.

Nous avons isolé un colorant qui se présente sous la forme d'une poudre bleu-noir, très soluble dans l'eau. Les solutions aqueuses sont bleues, aux reflets violets. Les acides rendent ces solutions jaunes.

Sur laine et sur soie : teintures bleu-vert intenses, d'une nuance plus verte que celle du colorant bromé.

4. Colorant de la p-oxy-o-sulfo-Benzaldéhyde.

6,28 gr. de ce corps (renfermant 12 % d'impuretés inorganiques dosées : donc 5,60 gr., 1/40 mol., de produit pur) furent condensés avec 8 gr. de diméthylaniline et 7,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, pendant 18 heures, à l'ébullition. Ensuite, la solution brune fut refroidie, additionnée

de 8 cm³ de lessive de soude à 30 %, et l'excès d'amine fut chassé à la vapeur d'eau. La solution fut enfin concentrée dans le vide, mais il fut impossible de faire précipiter la base du leuco. Toutefois, par acidification au moyen de 20 cm³ d'acide sulfurique à 50 %, une masse légèrement jaune, résineuse, précipite. On essore et on lave à l'eau. On dissout dans l'ammoniaque, et reprécipite par l'acide chlorhydrique.

Essoré, lavé et séché dans le vide, ce produit est gris verdâtre.

Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis.

Par dissolution dans la quantité calculée de lessive de soude et évaporation, nous avons obtenu le sel sodique du leuco.

Oxydation. — 4,48 gr. de ce produit furent oxydés par 1/100 de molécule de PbO² et 5 gr. d'acide sulfurique dans 600 cm³ d'eau. A l'état sec, le colorant obtenu est un corps bleu-violet-noir, aux reflets cuivrés. Il teint la laine et la soie en nuance vert-bleu, moins brillante que celle des colorants précédents. Ses solutions aqueuses concentrées sont vertes; les solutions diluées : bleues.

5. Colorant de la para-amino-formyle-ortho-sulfo-Benzaldéhyde.

Un essai de condensation par l'acide chlorhydrique nous montra que le groupe formyle est éliminé à la suite de l'ébullition acide. Nous avons alors remplacé HCl par une petite quantité de chlorure de zinc, qui a le même pouvoir condensateur. Aussi, pour éviter l'addition de la lessive après la condensation, nous n'avons pris que la quantité théorique d'amine aromatique. Il est préférable de laisser ainsi une petite partie d'aldéhyde, qui est très soluble, non condensée, plutôt que de risquer une saponification du groupe formylé.

6,27 gr. de sel sodique de la benzaldéhyde-p-amino-formyl-o-sulfo furent dissous dans 50 cm³ d'eau additionnés de 6,1 gr. de diméthyl-aniline fraîchement distillée (préalable-

ment dissoute dans 5 cm³ d'acide chlorhydrique et 30 cm³ d'eau) et de 1 gr. de chlorure de zinc dans 10 cm³ d'eau.

On agite constamment et on maintient au bain-marie pendant 14 heures. Ensuite la solution fut agitée avec de l'éther pour lui enlever les restes d'amine non condensée. On neutralise et par un courant de H²S on précipite le zinc de la solution, on filtre et on concentre à 50 cm³.

Par addition de carbonate de soude à froid, le leuco précipite, on essore et on lave. On purifie par reprécipitation au carbonate de soude très dilué. Puis on lave et sèche dans le vide à 80°. On obtient un produit légèrement vert, soluble dans les acides très dilués.

Analyses :

I. 0,4502 gr. de substance ont donné 0,0697 gr. de Na²SO⁴.

II. 0,4653 gr. ont dégagé 35,9 cm³ d'azote à 28° et Ho=761,0 mm.

D'où trouvé : Na=5,01 %, N=8,76 %.

Calculé pour C²⁴H²⁶O⁴N³SNa : Na=4,84 %, N=8,84 %.

Oxydation. — 4,75 gr. de ce leuco sont dissous dans 600 cm³ d'eau, en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique à 1 %. On ajoute à la température ordinaire, d'un seul coup et en agitant bien, 2,39 gr. de PbO² (en pâte à 10 %) et 1 gr. d'acide sulfurique concentré (dilué 1 : 1). On agite pendant 1 heure, monte à 40° et neutralise à l'ammoniaque à 10 %. On filtre et on concentre dans le vide. En ajoutant alors à froid un petit excès d'ammoniaque, la base du colorant précipite.

Nous avons isolé un colorant, bleu-noir aux reflets bronzés, très soluble dans l'eau. Ses teintures sur laine et sur soie sont d'un bleu pur très foncé, d'une nuance plutôt violette (qui ressemble au « Bleu Breveté »).

6. Colorant de la p-amino-acétyl-o-sulfo-Benzaldéhyde.

1/40 de molécule de ce produit, c'est-à-dire 6,628 gr., dans 50 cm³ d'eau, furent ajoutés à la solution du chlor-

hydrate de diméthyl-aniline (6,1 gr. diméthyl-aniline 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 30 cm³ d'eau) et de 1 gr. de chlorure de zinc. On maintient pendant 14 heures à l'ébullition. La solution jaune devient orangé-vert. Ensuite les opérations sont les mêmes que dans le cas précédent, en évitant toujours un milieu favorable à la saponification du groupe acétyle. Un corps leuco fut isolé et purifié par reprécipitation au carbonate de soude très dilué. On lave à l'eau, et on sèche à 80°. Produit blanc verdâtre, soluble dans l'eau chaude et dans les acides.

Dosage du sodium :

0,4153 gr. ont donné 0,0619 gr. de Na²SO⁴.

Trouvé : Na=4,83 %.

Calculé pour C²⁶H²⁸O⁴N³SNa : Na=4,70 %.

Oxydation. — 4,893 gr. de produit leuco furent oxydés après dissolution dans 600 cm³ d'eau à 15°, par un mélange de 2,392 gr. de bioxyde de plomb pâte à 10 %, et 2 gr. d'acide sulfurique à 50 %. On agite énergiquement et monte à 40°.

La solution du colorant, refroidie à 15°, est neutralisée à l'ammoniaque, et le sulfate de plomb est filtré. Concentrée à 100 cm³ et additionnée de 20 cm³ d'ammoniaque à 10 %, elle abandonne le colorant, qu'on essore, lave et sèche à 80°.

Magnifiques cristaux, aux reflets bronzés, rouge-violet, très solubles dans l'eau. Les solutions aqueuses concentrées sont vertes; diluées : bleues aux reflets rouges. Sur laine et soie : bleu foncé, nuance violette, comme le colorant précédent.

7. Colorant de la p-amino-benzoyl-o-sulfo-Benzaldéhyde.

Pendant la condensation, il y a eu saponification, et à la place du leuco, c'est l'anilide de l'acide benzoïque qui précipite (aucune coloration par addition de bioxyde de plomb).

8. Colorant de la p-nitro-o-sulfo-Benzaldéhyde.

6,328 gr. de cette aldéhyde furent condensés avec 2 molécules de diméthyl-aniline suivant le procédé de la condensation de la Benzaldéhyde-p-chloro.

Nous avons isolé un corps leuco, verdâtre, peu soluble dans l'eau.

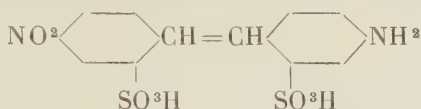
4,773 gr. (1/100 mol.) de ce produit furent oxydés par 2,392 gr. de PbO^2 en suspension à 10 %, et finalement, nous avons obtenu un colorant, qui à l'état sec est une poudre noire, assez soluble dans l'eau, et qui teint la laine et la soie en vert, nuance bleue.

RÉSUMÉ

Le colorant dérivé de la benzaldéhyde-o-sulfo-para-nitrée est bleu-vert assez terne. La substitution du groupe nitré par Cl, Br, CN, fait virer la nuance au bleu verdâtre assez pur. Quant aux dérivés formyl et acétylaminés ils fournissent des colorants de nuance franchement bleue.

CONCLUSIONS

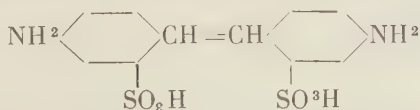
Nous avons préparé les acides sulfoniques du stilbène, dissymétriquement substitués en para, en remplaçant dans l'acide p-p'-nitro-aminostilbène-o.-o'-disulfonique :



le groupe aminé par des éléments halogènes, les groupes hydroxyle et méthoxyle, et enfin en acylant la fonction NH^2 . Aucun de ces dérivés, sauf le produit initial, n'était connu : on les a préparés dans le but d'examiner leur propriétés tinctoriales. Le dérivé nitro-aminé primitif teint la laine en orangé, la nuance des dérivés halogénés est jaune mais n'est pas sensiblement influencée par la nature des éléments halogènes. Au contraire, l'acylation de ce groupe fournit des composés dont la nuance sur laine est jaune verdâtre très vive. Le pouvoir colorant laisse cependant à désirer.

Nous avons ensuite réduit le groupe nitré que renferment tous ces dérivés, ce qui a fourni des dérivés dissymétriques substitués en position para : ces composés n'ont encore jamais été décrits. On les a diazotés et les diazoïques copulés avec le β -naphtol d'une part et avec le sel R de l'autre, afin de comparer l'influence des substitutions sur la nuance des colorants.

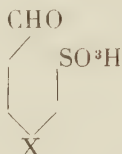
D'autre part, nous avons préparé au départ de l'acide p.-p'-diaminostilbène-o.-o'-disulfonique :



les dérivés disubstitués symétriques, dont quelques-uns se

trouvent décrits dans les brevets, mais n'ont jamais donné lieu à une publication scientifique.

Ces dérivés symétriques ont ensuite été oxydés par le permanganate de potassium, ce qui les convertit, presque quantitativement, en ortho-sulfo-benzaldéhydes para-substitués :



Ici encore, certaines de ces aldéhydes se trouvent mentionnées dans les brevets, mais n'ont pas été caractérisées. Les aldéhydes ainsi préparées ont été analysées, ainsi que certains de leurs dérivés : oximes, hydrazones, semi-carbazones, paranitro, phénylhydrazones.

Enfin, ces aldéhydes ont été condensées avec la diméthylaniline et les leuco dérivés, oxydés afin de les transformer en colorants du triphénylméthane. On connaît l'influence considérable qu'exerce la présence d'un groupement dit négatif comme SO^3H , Cl , NO^2 , CN , situé en ortho par rapport au carbone central. Il était intéressant de constater si la substitution en para modifie la nuance du colorant ortho-sulfoné, on a pu constater effectivement une modification de la nuance de ces colorants.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Théories modernes
sur la dissociation électrolytique.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 Février 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

S. CHARLÉTY.

Imprimerie HOUTAIN, Corbeil (S.-et-O.)
